

**Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
**Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza**  
**Instituto de Química**  
**Graduação em Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas**

**Mariana Bengaly Marques**

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERA DE QUITOSANA CONTENDO ÍONS  
COBRE (II) PARA APLICAÇÃO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA VISANDO A  
DEGRADAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

RIO DE JANEIRO - RJ

2017

**Mariana Bengaly Marques**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERA DE QUITOSANA CONTENDO ÍONS  
COBRE (II) PARA APLICAÇÃO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA VISANDO A  
DEGRADAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Projeto de Curso apresentado ao Instituto de Química – IQ como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas sob orientação das Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Thais Delazare e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Annelise Casellato.

Rio de Janeiro - RJ

2017

Projeto de Curso apresentado como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas. Qualquer citação atenderá às normas éticas científicas.

---

**Mariana Bengaly Marques**

Projeto de curso apresentado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Thais Delazare (DQI-IQ/UFRJ)**

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Annelise Casellato (DQI-IQ/UFRJ)**

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Bianca Pizzorno Backx (UFRJ Xerém)**

---

**Prof. Dr. Ricardo Cunha Michel (DQA-IQ/UFRJ)**

*Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por me sustentar e me guiar em todo este percurso. Aos meus pais, meu irmão e minhas avós, por me darem todo o suporte educacional e pessoal, estando ao meu lado tanto nas minhas vitórias, quanto nos meus fracassos. E ao meu noivo, por toda dedicação e cumplicidade ao longo de todos esses anos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Tenho em mim uma imensa gratidão por muitos. Agradeço primeiramente a Deus, que é o meu porto seguro, meu refúgio e minha fortaleza. A Ele dedico todas as vitórias alcançadas em minha vida e esta não poderia ser diferente.

À minha família, em especial aos meus pais, Marcos e Mônica, que além de serem um exemplo de vida para mim, me deram todo o suporte educacional necessário para eu chegasse até aqui e são os principais responsáveis pela formação da mulher e profissional que sou hoje.

Ao meu irmão, Mauro, por estar ao meu lado durante todo esse percurso, me incentivando e apoiando.

Às minhas avós, Maria da Penha e Clementina (in memoriam), por cuidarem de mim em cada passo. A primeira, por conviver comigo diariamente durante toda essa longa trajetória. Sou eternamente grata por ter aberto as portas de sua casa, para que eu pudesse vir para o Rio e estudar. Obrigada por todo carinho, dedicação e amor ao longo de todos esses anos. A segunda, por estar me guiando e cuidando de mim, do lugar mais lindo que alguém poderia estar, ao lado de Deus. Mesmo não estando mais presente fisicamente aqui até o final desse ciclo da minha vida, sei que me acompanhou e cuidou de mim em cada passo, essa vitória também é sua.

Ao meu noivo, Felipe, por todo companheirismo, carinho, dedicação e incentivo ao longo de toda essa caminhada. Obrigada por me proporcionar diariamente o sentimento mais sincero. Essa vitória é nossa e é só o início de muitas.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup> Thais Delazare, que no início da minha graduação me marcou com um gesto tão simples, se tornando para mim uma amiga. À minha orientadora Prof<sup>a</sup> Annelise Casellato, que conheci assim que iniciei o Projeto Final de curso, mas já é uma pessoa muito especial na minha vida. À vocês, agradeço por todo suporte, ajuda, paciência, compreensão, opiniões e, principalmente, pela contribuição para meu crescimento pessoal e profissional, fazendo-me acreditar na importância e beleza do nosso trabalho.

Por fim, aos meus amigos de laboratório, Aline, Carla e Rodrigo, pela parceria, ajuda e dedicação.

**“Se o dinheiro foi a sua  
esperança de independência, você  
jamais a terá. A única segurança  
verdadeira consiste numa reserva de  
sabedoria, de experiência e de  
competência.”**

*Henry Ford*

## RESUMO

Marques, Mariana Bengaly. Síntese e caracterização de esfera de quitosana contendo íons cobre (II) para aplicação na catálise heterogênea visando a degradação de peróxido de hidrogênio. Rio de Janeiro, 2017. Projeto de Curso (Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Atrelados ao crescimento populacional e industrial surgem resíduos sólidos e/ou líquidos que podem ser altamente tóxicos, necessitando de tratamento prévio antes de seu descarte. O aumento da conscientização ambiental no que rege a conservação da natureza e seus recursos, faz com que empresas busquem tecnologias ou processos para minimizar esses impactos ambientais gerados. Neste sentido, o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é um agente químico bastante usado em processos industriais de clareamento no ramo têxtil e de celulose. Dentre as formas de remediação se encontra o uso de catalases, substâncias que atuam como catalisadores homogêneos na degradação do peróxido de hidrogênio. Na busca por uma forma de tratamento economicamente viável, este trabalho desenvolveu um catalisador heterogêneo, contendo um composto de coordenação de cobre (II) adsorvido em quitosana, substância não tóxica que atua como suporte. Portanto, foi realizada a síntese do complexo de cobre (II) e sua caracterização, seguida da caracterização da quitosana. Posteriormente, foi produzido o catalisador heterogêneo, bem como sua posterior caracterização pelas técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de fourier e fluorescência de raios X. Por fim, foi realizado teste avaliando de forma qualitativa a atividade catalítica do complexo de cobre (II), da esfera de quitosana e da esfera modificada com complexo (EMC) durante a degradação do peróxido de hidrogênio.

## ABSTRACT

Marques, Mariana Bengaly. Synthesis and characterization of chitosan (II) sphere for application in heterogeneous catalysis aiming at the degradation of hydrogen peroxide. Rio de Janeiro, 2017. Course Project (Graduation in Chemistry with Technological Attributions). Institute of Chemistry. Federal University of Rio de Janeiro.

Linked to the population and industrial growth emerges solid and / or liquid leavings that can be highly toxic, requiring prior treatment before disposal. The increase of environmental awareness in what concerns conservation, causes companies to seek technologies or processes to minimize these environmental impacts generated. In this sense, hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) is a chemical agent widely used in industrial bleaching processes, textile and cellulose. Among the forms of remediation is the use of catalases, which act as homogeneous catalysts in the degradation of hydrogen peroxide. In the search for a form of economically viable treatment, this work developed a heterogeneous catalyst, containing a copper (II) coordination compound adsorbed on chitosan, a nontoxic substance that acts as a support. Thus, a synthesis of the copper (II) complex and its characterization was made, followed by the chitosan characterization. Subsequently, the heterogeneous catalyst was produced, as well as its subsequent characterization of IVTF and X-ray Fluorescence techniques. Finally, a qualitative qualification test of a catalytic activity of the copper (II) complex, the chitosan sphere and the Complex-modified sphere (EMC) during a degradation of hydrogen peroxide.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formação de espécies reativas de oxigênio (EROs) durante redução de peróxido de hidrogênio até a formação de água (FERREIRA, 1997).....	3
Figura 2. Forma de obtenção dos radicais hidroxila (MARCELINO, 2013) .....	6
Figura 3. (a) Catalase Heme (PUTNAM, 2000), (b) Mn-catalase (BARYNIN et al., 2001) .....	7
Figura 4. Esquema de ORTEP III do complexo $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{pypr})_2]$ e do $[\text{Cu}_2(\text{bba})_2(\text{pypr})_2]$ , respectivamente (CAGLAR, 2013).....	8
Figura 5. (a) Estrutura do tripolifosfato de sódio, (b) reticulação iônica entre os grupos fosfato .....	10
Figura 6. Estrutura da quitina e da quitosana (SILVA, 2006) .....	11
Figura 7. Rota de preparo do complexo 1. ....	13
Figura 8. Esquema de preparo das esferas modificadas com complexo 1. ....	14
Figura 9. Sistema de preparo do catalisador heterogêneo.....	15
Figura 10. Ilustração do Experimento 3 variando o pH do meio reacional .....	18
Figura 11. Esquema do procedimento adotado para a avaliação da atividade da EMC na degradação do peróxido de hidrogênio. ....	19
Figura 12. Espectro de absorção na região do IV da quitosana comercial .....	21
Figura 13. Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN da Quitosana comercial .....	23
Figura 14. DRX da quitosana comercial.....	24
Figura 15. Complexo 1 durante a síntese e depois de seco .....	26
Figura 16. Espectro de absorção do complexo na região do IV .....	26
Figura 17. Difratoograma do complexo 1 .....	28
Figura 18. As imagens correspondem às EMC. Onde (a) são as EMC após o processo de reticulação e (b) as EMC depois de serem secas .....	29
Figura 19. Infravermelho da EMC, da quitosana e do complexo 1.....	30
Figura 20. Atividade do complexo 1 frente ao peróxido de hidrogênio.....	33
Figura 21. Atividade da esfera de quitosana (branco) frente ao peróxido de hidrogênio .....	34
Figura 22. Acompanhamento fotográfico do teste da influência do pH com o tempo (a) antes da adição dos reagentes, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos, (d) 20 minutos, (e) 30 minutos após a adição de $\text{H}_2\text{O}_2$ nos tubos. ....	35

Figura 23. Acompanhamento fotográfico do teste da atividade da esfera de quitosana, do complexo 1 e das EMC com o tempo (a) antes da adição dos reagentes, (b) 1 minuto, (c) 5 minutos, (d) 10 minutos, (e) 15 minutos, (f) 20 minutos, (g) 25 minutos, (h) 30 minutos .....	36
Figura 24. Teste de atividade das amostras na degradação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> após 24 horas. ....	37
Figura 25. Acompanhamento fotográfico do teste da atividade do complexo de cobre (II) e das EMC com o tempo (a) antes da adição dos reagentes, (b) 1 hora, (c) 2 horas, (d) 3 horas, (e) 4 horas, (f) 5 horas, (g) 6 horas e (h) 7 horas .....	38

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Medidas de massa e volumes reacionais para obtenção da EMC.....	15
Tabela 2. Principais bandas presentes no espectro de IVTF da quitosana e seus referenciais teóricos.....	22
Tabela 3. Valores de $2\theta$ obtidos e seus referenciais teóricos.....	24
Tabela 4. Composição química elementar de possíveis contaminantes da quitosana comercial obtida pela fluorescência de raios X.....	25
Tabela 5. Principais bandas presentes no espectro de IVTF do complexo e seus referenciais teóricos.....	27
Tabela 6. Composição química elementar de possíveis contaminantes do complexo 1 obtida pela fluorescência de raios X.....	28
Tabela 7. Principais bandas presentes no espectro de IVTF do complexo 1, da quitosana e da EMC e suas atribuições.....	31
Tabela 8. Composição da quitosana, complexo 1 e EMC obtida pela fluorescência de raios X.....	31

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

$\nu$ - Deformação axial;

$\delta$  – Deformação angular;

**Abs** – Absorvância;

**CETEM** – Centro de Tecnologia Mineral;

**CHES** - Ácido 2-[N-cicloexilamino]etanossulfônico;

**DRX** – Difração de raios X;

**EDS** – Espectrometria de dispersão de energia de raios X;

**E°**– Potencial padrão;

**FRX** – Fluorescência de raios X;

**HEPES** - Ácido 2-[4-(2-Hidroxietil)-1-piperazino]-etanossulfônico;

**IVTF** - Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier;

**MES** – Ácido 2-morfolinoetanosulfônico monohidratado;

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura;

**RMN** - Ressonância magnética nuclear.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Poluição ambiental.....	1
1.2. Peróxido de hidrogênio .....	2
1.3. Tratamento de efluentes .....	4
1.4. Catalases – catálise homogênea .....	6
1.5. Catálise heterogênea .....	8
1.6. Quitosana.....	10
2. OBJETIVOS .....	12
2.1. Objetivo geral.....	12
2.2. Objetivos específicos .....	12
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	13
3.1. Síntese do complexo de cobre (II) – Complexo 1 .....	13
3.2. Obtenção da esfera modificada com o complexo 1 – catalisador heterogêneo (EMC).....	14
3.3. Ensaio preliminares de reatividade .....	16
3.3.1. Estudo da atividade do Complexo 1 - Catalisador homogêneo.....	16
3.3.2. Estudo da atividade das esferas de Quitosana – Branco .....	17
3.3.3. Estudo da atividade da EMC – Catalisador heterogêneo .....	17
3.4. Instrumentação .....	19
3.4.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) .....	19
3.4.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN CP-MAS de <sup>13</sup> C).....	20
3.4.3. Difração de Raios X pelo Pó .....	20
3.4.4. Fluorescência de raios X (FRX) .....	20

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	21
4.1. Caracterização da quitosana .....	21
4.1.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) .....	21
4.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C .....	22
4.1.3. Difração de Raios X pelo pó .....	23
4.1.4. Fluorescência de Raios X .....	25
4.2. Caracterização do complexo 1 .....	26
4.2.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) .....	26
4.2.2. Difração de Raios X pelo pó do complexo 1 .....	27
4.2.3. Fluorescência de Raios X .....	28
4.3. Caracterização da EMC .....	29
4.3.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) .....	29
4.3.2. Fluorescência de raios X .....	32
4.4. Ensaio preliminares de reatividade .....	33
4.4.1. Atividade do Complexo 1 .....	33
4.4.2. Atividade das esferas de Quitosana – Branco .....	33
4.4.3. Atividade da esfera EMC – Catalisador heterogêneo .....	34
5. CONCLUSÕES .....	39
6. PERSPECTIVAS FUTURAS .....	40
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	41
8. APÊNDICE .....	46
1. Fluorescência de raios X da esfera de quitosana – Branco .....	46
2. Fluorescência de raios X do complexo de cobre (II) .....	46
3. Fluorescência de raios X das EMC .....	46

## **1. INTRODUÇÃO**

Este capítulo descreve o embasamento teórico obtido para realização deste trabalho.

### **1.1. Poluição ambiental**

Ao se despejar efluentes líquidos sem nenhuma forma de tratamento em corpos d'água como córregos, lagos e rios, uma série de problemas ambientais podem ocorrer, como por exemplo, um desequilíbrio no ecossistema marinho. Esses desequilíbrios podem ser vistos quando se despeja efluentes domésticos ou industriais. Os efluentes domésticos contêm alto teor de matéria orgânica, provocando um alto consumo de oxigênio para sua degradação, e assim, gerando diversos problemas como a mortalidade de peixes. Outro exemplo pode ser visto em um efluente que possua um alto teor de fósforo ou nitrogênio. O excesso desses nutrientes disponíveis gera uma proliferação excessiva de algas, causando um desequilíbrio naquele ecossistema marinho, acarretando na eutrofização dos corpos hídricos (TERA AMBIENTAL, 2013).

Dentre os resíduos industriais, pode-se destacar os metais, produtos químicos ou solventes. Os gases provenientes do processo industrial geralmente são lançados no ar, enquanto os resíduos sólidos incinerados ou aterrados. Os efluentes líquidos, normalmente são despejados em rios e mares.

O uso de insumos como matéria-prima, energia, água, entre outros, são fundamentais nos processos industriais, uma vez que, submetidos às transformações, geram produtos, subprodutos e, muitas vezes, até os inconvenientes resíduos.

O despejo dos resíduos industriais líquidos em água constitui um grave problema ecológico. Substâncias poluentes ou tóxicas, como amônia e detergente, contaminam rios e mares e causam a morte de milhares de espécies marinhas. Além de pôr em risco os seres humanos que se alimentam dessas espécies contaminadas.

Buscando preservar o meio ambiente e a população, além de evitar multas pesadas, surge nas empresas uma visão de reduzir ou até mesmo eliminar os níveis de resíduos tóxicos, provenientes de seus processos produtivos, ou ainda o uso ou consumo de produtos, de forma a preservar o meio ambiente e a população (DIONIZIO, 2015).

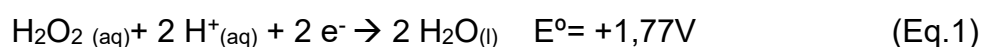
Embora já exista uma grande conscientização ambiental pelos problemas causados por poluições ambientais e suas consequências, ainda é possível notar a ocorrência de eventos que são prejudiciais ao meio ambiente, como por exemplo, rejeitos sólidos, líquidos ou gasosos nocivos ao meio ambiente provenientes da atividade industrial ou ainda, a contaminação de corpo d'água gerada por atividades industriais que utilizam grandes volumes de água em seus processos (KRAEMER, 2005).

O Ministério da Saúde reportou em 2009, na portaria Nº 3.011, uma lista com mais de 50 substâncias que os cosméticos, perfumes e produtos de higiene pessoal não devem conter exceto com as restrições e nas condições estabelecidas (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2009). Entre as substâncias citadas, encontra-se o peróxido de hidrogênio, que é um reagente bastante utilizado em processos de clareamento dental, uma vez é permeável a estrutura dos dentes, sendo capaz de se difundir pela dentina e esmalte, modificando a parte orgânica dessas estruturas (VENTURINI, 2007). Além disso, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é utilizado em processos de branqueamento nas indústrias de papel e celulose, é importante nas áreas alimentícias, medicamentosas e em monitoramento de processos (MATTOS *et al.*, 2003).

## 1.2. Peróxido de hidrogênio

Os peróxidos são compostos formados por dois elementos, onde o oxigênio é o mais eletronegativo, e possuem em sua estrutura o grupo  $(\text{O}_2)^{-2}$ . O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é um líquido viscoso, instável e incolor, que quando aquecido explode violentamente.

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um dos mais versáteis oxidantes existentes, sendo superior ao permanganato de potássio, cloro e dióxido de cloro. Além de ser uma substância altamente oxidante ( $E^0 = +1,77\text{V}$ ) e mesmo não sendo um radical livre, através da catálise pode ser transformado em radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) conforme Equação 1, o qual possui reatividade menor apenas que a do flúor (MATTOS *et al.*, 2003).



Uma catálise ocorre quando uma substância, denominada catalisador, é capaz de acelerar uma reação e não participar dela como produto, uma vez que é



completamente regenerada no final. Este atua de forma a diminuir a energia de ativação de algumas reações, promovendo um aumento da velocidade de reação.

A Figura 1 apresenta o esquema geral da reação na formação das espécies reativas de oxigênio, os radicais hidroxila.

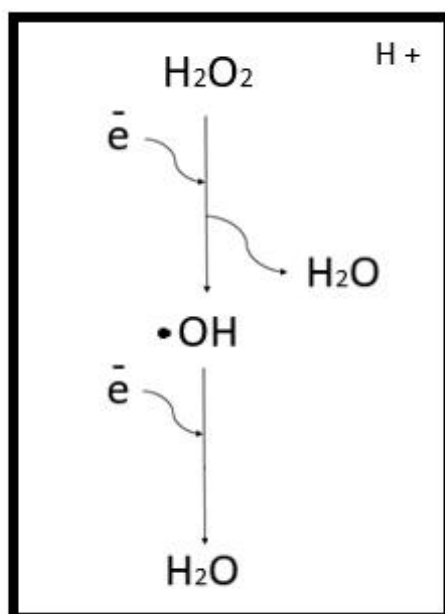


Figura 1. Formação de espécies reativas de oxigênio (EROs) durante redução de peróxido de hidrogênio até a formação de água (FERREIRA, 1997).

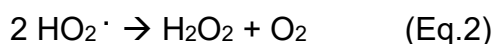
Embora altamente oxidante, o peróxido de hidrogênio é um metabólito natural encontrado em muitos organismos onde, ao ser decomposto, gera água e oxigênio molecular. É gerado através da foto-reação, onde a água sofre ação de raios solares, na presença de substâncias húmicas (MATTOS et al., 2003).

Estudos relatam a possibilidade da formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  estar relacionada à presença de algumas espécies químicas como,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , temperatura, intensidade da radiação solar, direção do vento, precipitação de chuvas, dentre outras (MATTOS et al., 2003).

O peróxido de hidrogênio é uma substância muito tóxica, uma vez que ao gerar radicais hidroxila, estes se combinam rapidamente com outros radicais próximos ou com metais. Dessa forma, se um radical hidroxila for formado próximo a um DNA que esteja fixado à um metal, modificação de bases purínicas e pirimidínicas poderão ocorrer, acarretando na inativação ou modificação deste DNA. Além da possibilidade de começar a oxidação dos ácidos graxos polinsaturados provenientes da membrana

celular (lipoperoxidação) e inativar diversas proteínas como, por exemplo, as enzimas, ao oxidar à ponte dissulfeto (-SS) o grupo sulfidril (-SH) (FERREIRA, 1997). Por ter características tóxicas para as células, está ligado às doenças como câncer e diabetes.

Outro fator importante a se destacar é a preocupação com a contaminação do meio ambiente. O peróxido de hidrogênio é proveniente do radical hidroperóxil, conforme Equação 2. Em atmosferas poluídas, possui uma cinética elevada da reação fotoquímica e um aumento da sua concentração. Deste modo, o peróxido de hidrogênio está relacionado ao aparecimento de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> na atmosfera, além de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> (MATTOS et al., 2003). Desta forma, podem acarretar danos ao meio ambiente ao serem lançados em efluentes ou ao serem responsáveis por acarretar em chuva ácida (FERREIRA, 1997).



Portanto, é de grande importância tratar este efluente buscando preservar o meio ambiente e minimizar os impactos ambientais provocados pelo peróxido de hidrogênio.

### **1.3. Tratamento de efluentes**

A natureza é considerada uma fonte inexaurível de recursos, porém devido ao aumento significativo de aglomerados populacionais, se torna insignificativa a capacidade da natureza de restaurar suas características ambientais naturalmente. Desta forma, problemas e dificuldades são gerados devido a necessidade de água que possuam condições adequadas para as atividades humanas (DIONIZIO, 2015).

O consumo de água está distribuído entre 22% relacionados à indústria, 70% à agricultura e somente 8% ao uso doméstico. De acordo com um levantamento realizado pela Organização das Nações Unidas (ONU), em 2030 a demanda por água vai aumentar cerca de 40%. A água é um recurso natural renovável e só consegue recuperar suas qualidades tanto para uso doméstico, quanto para industrial, se for corretamente tratada (TERA AMBIENTAL, 2015).

Por não precisar de água potável em seu processo, uma alternativa aplicável as indústrias é a reciclagem deste recurso. Para isso é necessário realizar algum tipo de tratamento de efluente industrial para que esta água possa retornar para processos como torres de resfriamento, caldeiras, lavagem de reatores, entre outros.

Primeiramente, como forma de tratamento de efluente vale ressaltar o tratamento preliminar e primário, que tem por objetivo remover sólidos grosseiros, suspensos ou flutuantes. Além de ajustar o pH para um tratamento posterior. As técnicas disponíveis como tratamento primário são: gradeamento, peneiramento, caixas de areia, flotação, coagulação/flotação, entre outras. Existem também os tratamentos secundários, que são processos biológicos onde os micro-organismos oxidam a matéria orgânica. Para este, as técnicas disponíveis são: lodos ativados, digestor anaeróbio, lagoas, entre outros. Por fim, os tratamentos terciários, que buscam remover poluentes específicos e alguns poluentes que não foram removidos eficientemente no tratamento secundário (DIAS, 2016).

Dentre os tipos de tratamento de efluentes industriais podem-se destacar os Processos Oxidativos Avançados (POA), que são realizados com a finalidade de remover poluentes orgânicos que não são tratados através de técnicas convencionais, uma vez que possuem baixa biodegradabilidade ou elevada estabilidade química. É um processo de degradação de contaminantes através da formação *in situ* de radicais oxidantes à base de oxigênio como, por exemplo, os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). O processo possui uma grande eficiência, uma vez que estes radicais têm um elevado potencial de oxidação (2,80 V). Através dele é possível alcançar a mineralização de contaminantes orgânicos do efluente, liberando como produto  $\text{CO}_2$  e ácidos minerais (MARCELINO, 2013).

O que torna este processo tão versátil é que estes radicais hidroxila podem ser provenientes de diversas fontes. A Figura 2 apresenta as diversas formas de obtenção desses radicais.



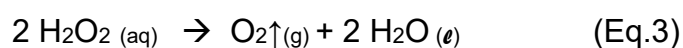
Figura 2. Forma de obtenção dos radicais hidroxila (MARCELINO, 2013)

Através do tratamento de efluentes, a água deixa de ser despejada “in natura” nos córregos e rios, diminuindo a poluição nos corpos d’água.

Visando reduzir os danos ambientais e à saúde humana, faz-se necessário o emprego do tratamento de efluente contendo resíduos tóxicos. Uma das alternativas para a remediação do peróxido de hidrogênio é a utilização de metaloenzimas, ou seja, enzimas que apresentam em sua estrutura um ou mais íons metálicos no sítio ativo, as catalases.

#### 1.4. Catalases – catálise homogênea

As metaloenzimas são enzimas que apresentam metais em seu sítio ativo. Um grupo dessas metaloenzimas são as catalases, enzimas intracelulares, presentes na maioria dos organismos, antioxidantes e capazes de catalisar o desproporcionamento do peróxido de hidrogênio (Equação 3).



Atuando de forma a proteger as células de danos oxidativos, uma vez que as moléculas de peróxido de hidrogênio são tóxicas e podem acarretar patologias como envelhecimento precoce, câncer, diabetes, entre outras (MATTOS et al., 2003).

O sítio ativo destas enzimas pode ser classificado como heme ou não-heme. Aquelas pertencentes ao grupo Heme são compostas por íons de ferro ligados à grupo porfirínicos. Já as do grupo Mn-catalase são aquelas que apresentam um centro binuclear contendo íons de manganês, coordenados aos aminoácidos glutamato e histidina. Elas podem ser encontradas em bactérias como *Lactobacillus plantarum*, *Thermoleophilum*, entre outras (WEGERMANN, 2013).

A Figura 3 apresenta exemplos de catalases heme e Mn-catalase.

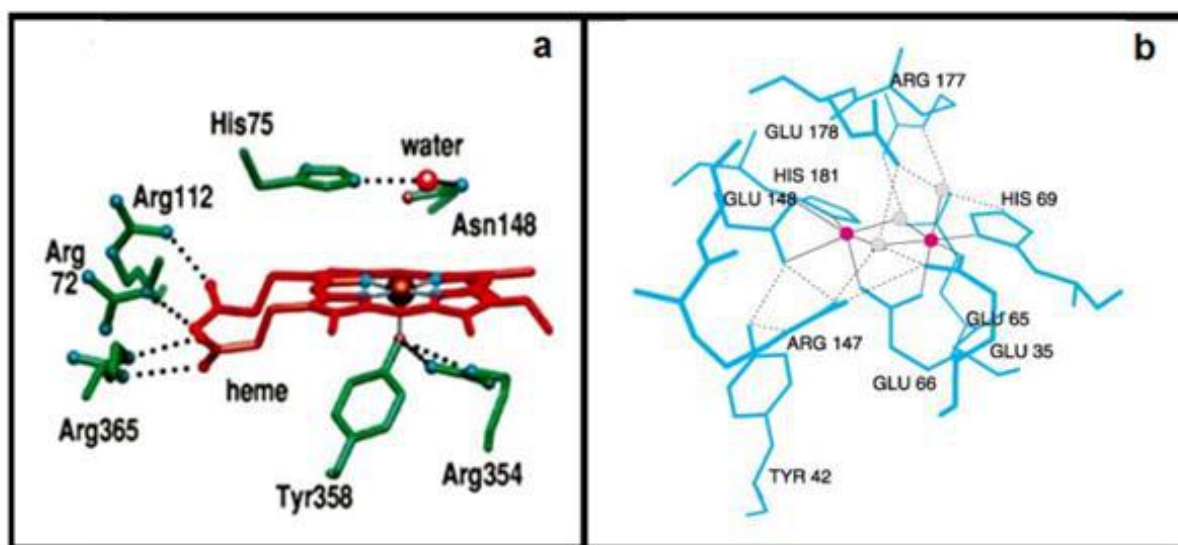


Figura 3. (a) Catalase Heme (PUTNAM, 2000), (b) Mn-catalase (BARYNIN et al., 2001)

Complexos vêm sendo sintetizados como modelo para a catalase, dentre eles destaca-se os de cobre, uma vez que apresentam atividade catalítica considerável (MATOS, 2011). Os íons de cobre (II) desempenham um papel muito importante no sistema biológico e nas reações enzimáticas como a catalase. O estudo da atividade catalítica, utilizando complexos de cobre (II) é bastante reportado na literatura.

Caglar *et al.* (2013) sintetizaram e avaliaram a atividade catalítica dos complexos de cobre (II) mononuclear  $[\text{Cu}(\text{bba})_2(\text{pypr})_2]$  e do dinuclear  $[\text{Cu}_2(\text{bba})_2(\text{pypr})_2]$  para a oxidação do 3,5-di-tert-butilcatecol para 3,5-di-tert-butilquinona. O estudo mostrou que o composto dinuclear apresenta uma melhor

atividade catalítica quando comparado ao mononuclear (CAGLAR, 2013). A Figura 4 apresenta o esquema ORTEP III dos complexos.

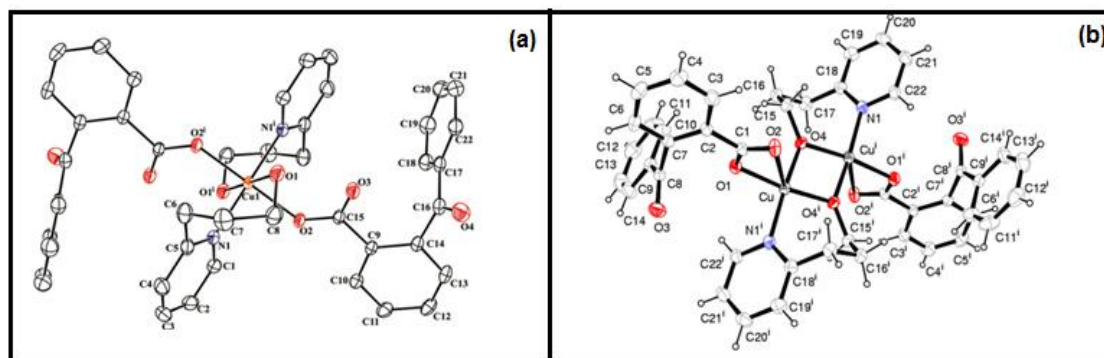


Figura 4. Esquema de ORTEP III do complexo  $[Cu(bba)_2(pypr)_2]$  e do  $[Cu_2(bba)_2(pypr)_2]$ , respectivamente (CAGLAR, 2013).

Dede *et al.* (2009) mostravam a atividade catalítica, visando a degradação de peróxido de hidrogênio, de 20 complexos contendo  $Cu^{2+}$ , homo e heteronucleares, simétricos e assimétricos, com um ligante do tipo base de Schiff. Um ligante do tipo base de Schiff apresenta um grupo funcional contendo uma ligação dupla carbono-nitrogênio, onde o nitrogênio está ligado a um grupamento alquila ou arila. Todos os complexos analisados apresentaram atividade catalítica. Ainda relacionando o estudo da degradação do peróxido de hidrogênio por complexos de  $Cu^{2+}$ , Gao *et al.* (2002) mostravam que o complexo  $[L_2Cu_4(\mu-CO_3)_2](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$  também apresenta atividade catalítica para degradação do peróxido.

Este tipo de catálise é denominado de catálise homogênea, uma vez que o catalisador está na mesma fase do reagente (ATKINS, 2012). A catálise homogênea é altamente seletiva, porém ao realizá-la, não é possível reutilizar o catalisador, uma vez que este se encontra na mesma fase do reagente.

Uma maneira de remediar ou minimizar a perda do catalisador e consequentemente do complexo nestes sistemas, é o emprego dos catalisadores heterogêneos.

### 1.5. Catálise heterogênea

Uma tentativa de se reutilizar catalisadores, que ainda apresentam atividade catalítica, se dá através do emprego de catalisadores heterogêneos. Uma maneira de

sintetizá-los é através da imobilização de um composto de coordenação, utilizado em catálises homogêneas, em um substrato inorgânico ou orgânico. Ao fixar os complexos nestes materiais, formam-se catalisadores ativos e seletivos.

Em geral, esses catalisadores são menos ativos quando comparados ao catalisador homogêneo, uma vez que nesse caso o complexo não está mais disposto livremente e sim em um suporte. Por estar em uma fase diferente daquela do reagente, o processo de separação dos catalisadores heterogêneos com o efluente a ser tratado se torna mais fácil, uma vez que podem ser empregados sistemas de separação como decantação ou filtração, podendo ser reutilizados, tornando assim, esses catalisadores vantajosos frente à catálise homogênea (FARIAS, 2009).

Os suportes utilizados na catálise heterogênea podem ser substratos orgânicos e/ou inorgânicos como, por exemplo, vidros porosos, zeólitas, argilas, sílicas, entre outros.

Castaman (2009) realizou um estudo imobilizando em sílica gel compostos binucleares de manganês, a fim de se obter catalisadores heterogêneos ativos para a reação de oxidação dos substratos orgânicos. Esses catalisadores foram testados para reações de oxidação de alcenos e cicloexeno. Em ambas as reações, os catalisadores heterogêneos apresentaram atividade.

Um exemplo de composto orgânico que pode atuar como suporte para o catalisador homogêneo estudado nesta pesquisa, transformando-o em heterogêneo é o uso da quitosana.

Dentre os diversos métodos de reticulação, a quitosana pode fazer uma reticulação iônica com tripolifosfato de sódio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), uma vez que além de formar uma ligação iônica entre os grupos amina provenientes da quitosana, podem introduzir grupos fosfato que têm sítios básicos capazes de interagir tanto com íons metálicos, quanto com íons hidrônio. (LAUS *et al.*, 2006). A Figura 5 mostra o processo de reticulação iônica.

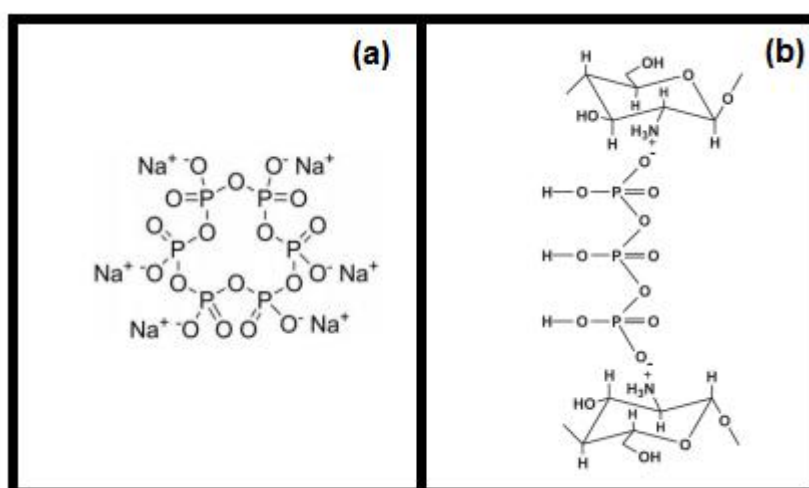


Figura 5. (a) Estrutura do tripolifosfato de sódio, (b) reticulação iônica entre os grupos fosfato

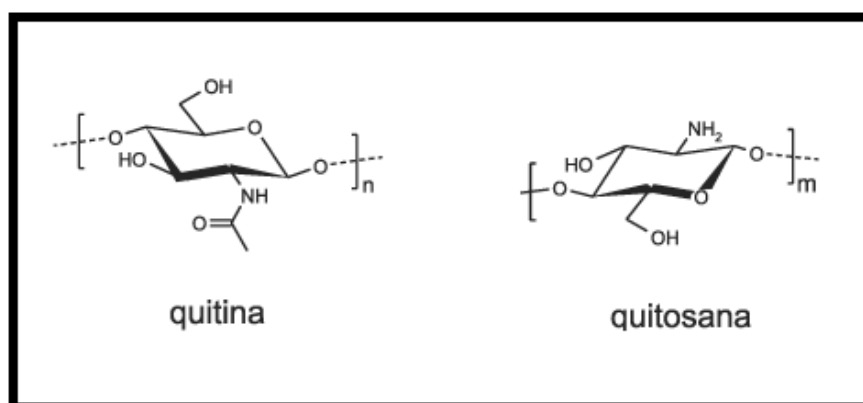
Almerindo (2010) estudou diferentes métodos de preparação de óxidos de magnésio e sua influência nas propriedades físico-químicas das reações de transesterificação etílica proveniente do óleo de soja, visando à obtenção do biodiesel. Durante o trabalho, foi desenvolvido um catalisador de óxido de magnésio através da complexação do metal-quitosana.

### 1.6. Quitosana

A quitosana é um biopolímero que se dissolve facilmente em soluções diluídas de ácidos fracos por causa da protonação de seu grupamento amino. Seu grau de desacetilação, conteúdo de impureza e distribuição de massa molar dependem dos métodos de preparação utilizados e suas fontes de matéria-prima (LARANJEIRA, 2009).

É um derivado da desacetilação da quitina (Figura 6), segundo polissacarídeo mais abundante, o qual pode ser obtido através das cutículas de caranguejos, lagostas e camarões (LUEZUTI, 2010).





*Figura 6. Estrutura da quitina e da quitosana (SILVA, 2006)*

A utilização de agente reticulantes como, por exemplo, tripolifosfato, etilenoglicol, glutaraldeído, epícloridrina, entre outros, aumentam a sua resistência mecânica e estabilidade química.

Devido à presença de inúmeros grupamentos hidroxila e amino em sua cadeia polimérica, a quitosana possui alta hidrofiliabilidade, tornando possível sua utilização como biomaterial, tal como: gel, membranas periodontais, liberação de fármacos, micropartículas, entre outros (LARANJEIRA, 2009).

A quitosana pode ser fisicamente modificada, o que se torna mais uma vantagem frente a sua grande versatilidade por poder ser preparada em diferentes formas, tais como flocos, microesferas, pós, membranas, esponja, fibras ocas, etc.

Por não ser tóxica e ser facilmente biodegradável, a quitosana é capaz de coletar de forma seletiva os metais através de ligações de troca iônica, sorção ou quelação. (GONÇALVES, 2005).

Desta forma, visando uma alternativa viável de remediação no lançamento de efluentes contendo peróxido de hidrogênio em corpos d'água receptores, este trabalho busca utilizar a quitosana como suporte para imobilização do composto de coordenação de cobre (II) ativo para catalase, testando não só a degradação do peróxido de hidrogênio, como também, a recuperação desse catalisador para reuso.

## 2. OBJETIVOS

Este capítulo descreve os objetivos gerais e específicos do trabalho.

### 2.1. Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar esferas de quitosana contendo o composto de coordenação - [Bis-N-(2-hidroxietil)salicilaldiminato]cobre(II), também conhecido como  $\text{Cu}(\text{salenol})_2$ , capaz de catalisar a reação de degradação do peróxido de hidrogênio, avaliando sua atividade como catalisador heterogêneo.

### 2.2. Objetivos específicos

- ❖ Caracterizar a quitosana através das seguintes análises: Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier, Difração de Raios X pelo pó, Ressonância Magnética de  $^{13}\text{C}$ , Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia de Raios X;
- ❖ Sintetizar o complexo [Bis-N-(2-hidroxietil)salicilaldiminato] de cobre (II) e caracterizá-lo através das seguintes análises: Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier, Difração de Raios X pelo pó, Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia de Raios X;
- ❖ Sintetizar as esferas à base de quitosana, na qual foi usada para imobilizar o complexo de  $\text{Cu}^{2+}$ , produzindo assim, um catalisador heterogêneo
- ❖ Caracterizar as esferas modificadas com o complexo através das seguintes análises: Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier e Fluorescência de Raios X;
- ❖ Testar qualitativamente a atividade do complexo, das esferas de quitosana (branco), do complexo e das esferas modificadas com complexo de cobre (II) na degradação de peróxido de hidrogênio.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes, materiais e solventes empregados tanto nas sínteses do complexo Bis-N-(2-hidroxietil)salicilaldiminato}Cu(II) (Complexo 1) e das esferas modificadas com complexo (EMC), quanto nas análises foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia, são eles: metanol, ácido acético, quitosana, tripolifosfato de sódio, água destilada, tampões biológicos HEPES, CHES e MÊS da Aldrich, perclorato de lítio anidro, hidróxido de potássio e peróxido de hidrogênio.

#### 3.1. Síntese do complexo de cobre (II) – Complexo 1

O complexo de cobre escolhido para este trabalho foi o {Bis-N-(2-hidroxietil)salicilaldiminato}Cu(II), sendo sua síntese realizada *in situ* através do método adotado por Dey, Saarenketo e Rissanen (2002), com adaptações.

**Procedimento:** Em um balão de 250mL foram adicionados 20mL de metanol, 2,5mL de etanolamina e 4,4mL de salicilaldeído. A reação foi mantida sob agitação magnética, à temperatura ambiente, por duas horas e após este período foram adicionados 3,75 g de acetato de cobre ( $\text{CuOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) em metanol e 1,7g de acetato de sódio. A reação permaneceu sob agitação magnética por mais 90min. Por fim, o sólido obtido foi filtrado e a água mãe foi deixada em repouso até a formação do produto cristalino (Figura 7).

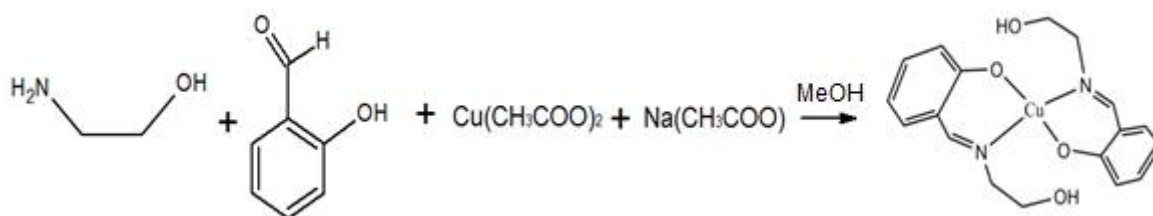


Figura 7. Rota de preparo do complexo 1.

### 3.2. Obtenção da esfera modificada com o complexo 1 – catalisador heterogêneo (EMC)

O procedimento adotado para a síntese das esferas à base de quitosana e o complexo 1 seguiu o método proposto por Laus *et al.* (2006) com algumas modificações tanto no volume de ácido acético 1% utilizado quanto nas massas de quitosana/complexo 1. Essas modificações foram necessárias para que houvesse uma boa reticulação. A Figura 8 representa o esquema de preparo das esferas modificadas com o complexo (EMC).

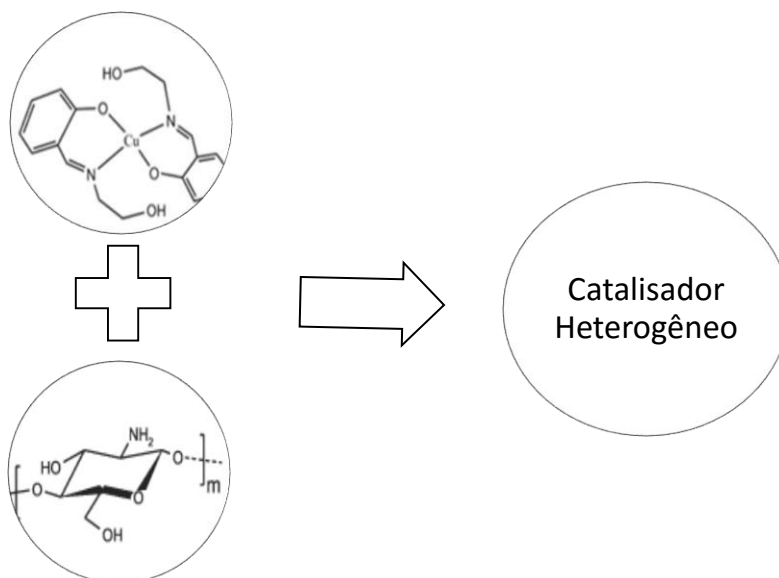


Figura 8. Esquema de preparo das esferas modificadas com complexo 1.

**Esferas EMC:** Foram dissolvidos 1,5g de quitosana em solução de ácido acético 1%, previamente preparada, com agitador magnético até completa dissolução. Adicionou-se 0,75g de complexo 1, na solução de quitosana em 20mL ácido acético. A solução foi misturada com agitação magnética. Em seguida, a suspensão foi gotejada em 100mL de solução aquosa de tripolifosfato de sódio 10%. Ao final do gotejamento, o sistema foi mantido em repouso por 24h para a reticulação da quitosana pelo tripolifosfato de sódio. As esferas foram lavadas com água destilada até a água de lavagem apresentar pH neutro. Por fim, as esferas foram levadas para estufa a 50°C por 24h para secagem. Ao término da secagem, as esferas foram guardadas em dessecador, para posterior utilização.

A Figura 9 (a) e (b) apresentam o esquema do sistema utilizado na preparação do catalisador heterogêneo de cobre.

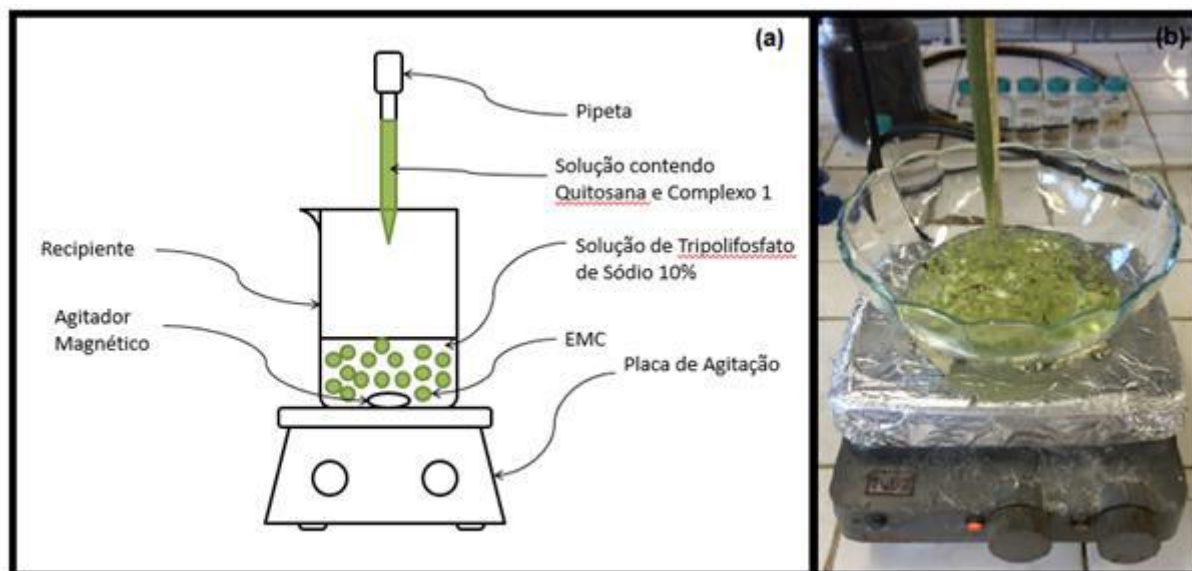


Figura 9. Sistema de preparo do catalisador heterogêneo.

A Tabela 1 expressa os valores de massa e volume utilizados na síntese das esferas.

Tabela 1. Medidas de massa e volumes reacionais para obtenção da EMC

Esfera	$m_{\text{complexo1}}/m_{\text{quitosana}}$ (g/g)	Cobre* teórica (%)	V ácido acético 1% (mL)
EMC	0,50g/1,0g	5,88	20

\* O teor de cobre teórico presente em cada esfera foi calculado dividindo a massa de complexo 1 pela massa total ( $m_{\text{complexo}} + m_{\text{quitosana}}$ )

Uma das alterações do procedimento original utilizado por Laus (2006) abordado em seu artigo foi a utilização de 1,5g de quitosana em 100mL de ácido acético 1%. Durante a fase de estudo da reticulação para a obtenção da EMC, este volume fazia com que a solução ficasse pouco viscosa em um intervalo de tempo de 10 minutos, interferindo negativamente no processo. Depois de testar diferentes volumes de ácido acético, a reticulação ocorreu utilizando um volume de 20mL, sendo possível perceber uma boa reticulação da esfera.

Foi realizada também, a síntese das esferas de quitosana sem a presença de complexo (branco). Assim, foi possível realizar o mesmo procedimento, a fim de levar em conta possíveis efeitos de matriz.

**Branco:** Foram dissolvidos 1,5g de quitosana em 20mL de solução de ácido acético 1%, previamente preparada, em agitador magnético até completa dissolução. Em seguida, a suspensão foi gotejada em 100mL de solução aquosa de tripolifosfato de sódio 10%, previamente preparada, com auxílio de uma pipeta de plástico. Ao final do gotejamento, o sistema foi mantido em repouso por 24h para a reticulação da quitosana pelo tripolifosfato de sódio. As esferas foram lavadas com água destilada até a água de lavagem estar com pH neutro. Por fim, as esferas foram levadas para estufa à 50°C por 24h para secagem. Ao término da secagem, as esferas foram guardadas em um dessecador.

### **3.3. Ensaios preliminares de reatividade**

Após sintetizar o complexo 1 e as EMC, foram realizados testes de reatividade nos quais encontram-se descritos abaixo.

#### **3.3.1. Estudo da atividade do Complexo 1 - Catalisador homogêneo**

O estudo sobre o complexo 1 e sua atividade frente à degradação de peróxido de hidrogênio em meio homogêneo foi realizado de forma qualitativa. Embora o objetivo do trabalho não fosse a síntese de um catalisador homogêneo, era necessário testar primeiro sua atividade como catalisador homogêneo para, em seguida, verificar a atividade deste como catalisador heterogêneo. A massa de complexo 1 utilizada no ensaio foi de 0,1g para se obter a mesma relação de complexo1/quitosana utilizada na síntese das EMC.

**Procedimento Experimental 1:** Foi adicionado em um tubo de ensaio 0,1g de complexo 1; 1,5mL de tampão CHES pH 9,5; 0,5mL de água destilada e 1,0mL de peróxido de hidrogênio.

### **3.3.2. Estudo da atividade das esferas de Quitosana – Branco**

O estudo sobre as esferas de quitosana e sua atividade frente à degradação de peróxido de hidrogênio foi realizado de forma qualitativa e com a finalidade de se observar qualquer efeito da matriz, garantindo subtrair este efeito do efeito global, de forma que toda a degradação de peróxido de hidrogênio seja proveniente do complexo 1. A massa de esfera utilizada foi de 0,2g, a fim de se obter a mesma proporção (1:2) de complexo1/quitosana que as esferas sintetizadas utilizadas no estudo.

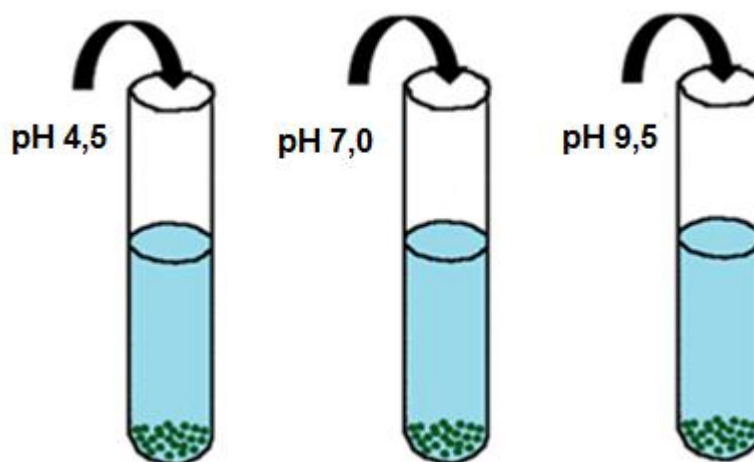
**Procedimento Experimental 2:** Foi adicionado em um tubo de ensaio 0,2g de esferas contendo apenas a quitosana (branco); 1,5mL de tampão CHES pH 9,5; 0,5mL de água destilada e 1,0mL de peróxido de hidrogênio.

### **3.3.3. Estudo da atividade da EMC – Catalisador heterogêneo**

Primeiramente um experimento com acompanhamento fotográfico de 30 minutos foi realizado com valores de pH testados de 4,5; 7,0 e 9,5, a fim de se avaliar o comportamento dessas EMC em um valor de pH ácido, um neutro e um básico, respectivamente.

**Procedimento Experimental 3:** Foram adicionados em cada tubo de ensaio uma massa de 0,2g de EMC, 0,5mL de água destilada e 1,0mL de peróxido de hidrogênio. Para este experimento foram utilizadas soluções de tampões biológicos MES, HEPES e CHES com valores de pH 4,5; 7,0 e 9,5, respectivamente.

A Figura 10 apresenta o esquema ilustrativo do experimento 3 realizado, bem como o pH de cada tubo.



*Figura 10. Ilustração do Experimento 3 variando o pH do meio reacional*

Posteriormente, foi realizado um teste de reatividade das EMC de forma qualitativa através da liberação de bolhas de oxigênio, com acompanhamento fotográfico dos 30 minutos iniciais, a fim de se verificar a possibilidade dessa esfera atuar como catalisador heterogêneo na degradação de peróxido de hidrogênio e o tempo máximo de atividade dessas EMC nessas condições. Neste teste, os experimentos 1 e 2 foram repetidos também, a fim de se verificar o tempo máximo de atividade do complexo e das esferas nas condições do estudo.

**Procedimento Experimental 4:** Foi adicionado separadamente em um tubo de ensaio uma massa de 0,2g de esfera de quitosana, 0,1g de complexo 1 e 0,2g de EMC, respectivamente; 1,5mL de solução tampão CHES pH 9,5; 0,5mL de água destilada e 1,0mL de peróxido de hidrogênio.

A Figura 11 apresenta o esquema ilustrativo do experimento realizado para o tubo das EMC.



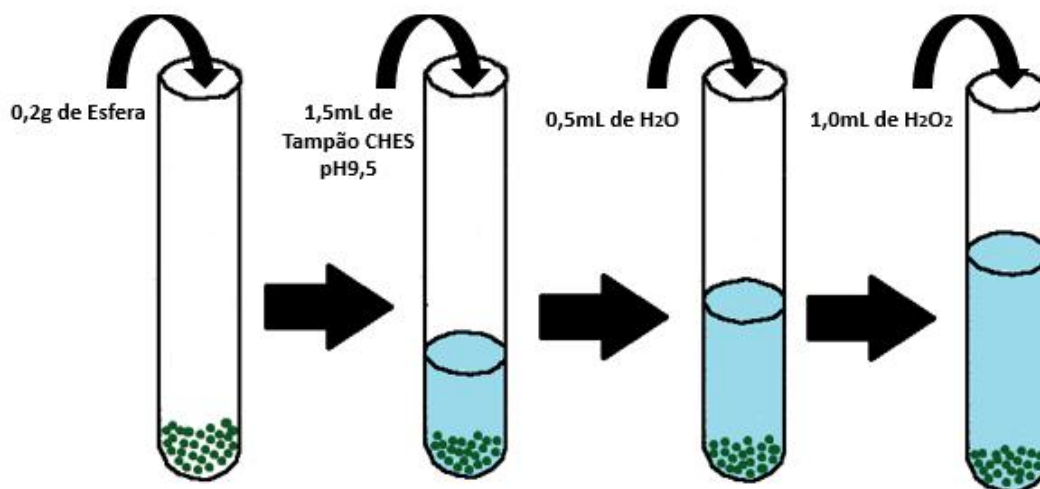


Figura 11. Esquema do procedimento adotado para a avaliação da atividade da EMC na degradação do peróxido de hidrogênio.

Por fim, foi realizado um último experimento com o complexo 1 e as EMC, modificando apenas o volume de peróxido de hidrogênio em cada tubo, a fim de se comparar o tempo da atividade das esferas e do complexo, com o volume de peróxido de hidrogênio utilizado.

**Procedimento Experimental 5:** Foi adicionado separadamente em um tubo de ensaio 0,1g de complexo e 0,2g de esfera EMC, respectivamente; 1,5mL de solução tampão CHES pH 9,5; e 1,5mL de peróxido de hidrogênio.

### 3.4. Instrumentação

Para a realização deste trabalho, algumas técnicas foram utilizadas, sendo estas descritas a seguir.

#### 3.4.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

Esta técnica foi realizada com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes na molécula. Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier

foram obtidos através de um espectrofotômetro Thermo Nicolet 6700 FT-/IR, com leituras na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , do Laboratório de Instrumentos e Pesquisas do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ. As amostras foram moídas, homogeneizadas e prensadas em pastilhas de KBr.

#### **3.4.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN CP-MAS de $^{13}\text{C}$ )**

A análise de RMN de  $^{13}\text{C}$  foi realizada para se determinar o grau de desacetilação da Quitosana (GD). O espectro foi obtido através de um espectrômetro Bruker, modelo Avancer III 400 (400 MHz), do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos do Departamento de Química Orgânica (LABRMN) do Instituto de Química da UFRJ. A análise foi realizada nas seguintes condições: frequência de 10KHz, tempo de contato de 1800  $\mu\text{s}$  e tempo de reciclo ( $D_1$ ) de 13s (GUINESI, 2006).

#### **3.4.3. Difração de Raios X pelo Pó**

Esta técnica permitiu fazer uma análise morfológica do material, permitindo assim verificar sua cristalinidade. As difrações de raios X pelo método do pó, foram feitas em um difratômetro RIGAKU de modelo Ultima IV e gerador de raios X de alta frequência. O tubo foi de raios X de cobre, corrente de 20 mA, foco normal e tensão de 40 kW. As medidas foram realizadas no intervalo de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  com velocidade de varredura de  $10^\circ/\text{minuto}$  em etapas de  $0,02^\circ$ .

#### **3.4.4. Fluorescência de raios X (FRX)**

A técnica permitiu analisar a composição elementar de possíveis contaminantes presentes na quitosana e no complexo 1. A fluorescência de raios X foi realizada para determinar possíveis espécies inorgânicas presentes na amostra de quitosana e do complexo 1. A análise foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva através de um aparelho Shimadzu modelo EDX-720. A amostra foi analisada utilizando um filme de polipropileno com 10mm de espessura, sob vácuo na forma de pó e onde os colimadores possuíam diâmetros de 10mm.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresenta todos os resultados obtidos durante o trabalho, bem como sua respectiva discussão.

### 4.1. Caracterização da quitosana

A quitosana em pó utilizada foi fornecida pela Polymar Indústria e Comércio, pertencente ao lote QP12615 com validade até dezembro de 2018. A caracterização da quitosana foi realizada através das análises de IVTF, RMN de  $^{13}\text{C}$ , DRX pelo pó e Fluorescência de Raios X.

#### 4.1.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

A Figura 12 corresponde ao espectro de absorção da quitosana utilizada, sendo possível observar bandas características de seus principais grupos funcionais.

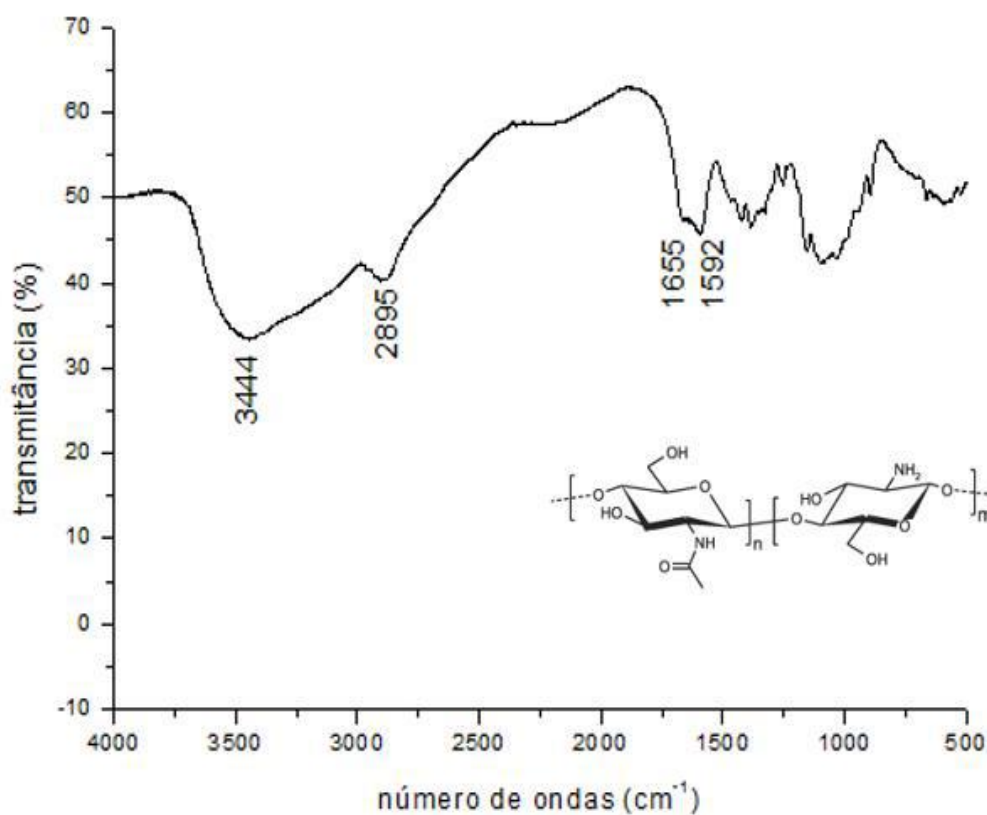


Figura 12. Espectro de absorção na região do IV da quitosana comercial

A Tabela 2 corresponde às principais bandas presentes no espectro no IVTF da quitosana, bem como seus referenciais encontrados na literatura (PAIVA *et al.*, 2012).

Tabela 2. Principais bandas presentes no espectro de IVTF da quitosana e seus referenciais teóricos

Vibração	Quitosana (cm <sup>-1</sup> )	Referência (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{\text{N-H}}$ amina	Sobreposta pela banda O-H	3500-3300
$\nu_{\text{O-H}}$ álcool	3444	3650-3200
$\nu_{\text{C-H}}$ metila	2895	3000-2840
$\nu_{\text{C=O}}$ amida	1655	1680-1630
$\delta_{\text{N-H}}$ amina	1592	1650-1560

Na região de 3500-3300 cm<sup>-1</sup> do espectro da Figura 12, aparece uma banda característica do estiramento da ligação O-H do álcool. Essa banda tem uma característica larga, uma vez que este pode estar sobreposto à banda correspondente ao estiramento da ligação N-H da amina (PAIVA *et al.*, 2012). Já na região de 3000-2840 cm<sup>-1</sup> do espectro, estão presentes as bandas correspondentes ao estiramento da ligação C-H do grupo metila. Na região entre 1680-1630 cm<sup>-1</sup> é possível observar uma banda correspondente ao estiramento da ligação C=O da amida, presente na quitosana. Por fim, entre 1650-1560 cm<sup>-1</sup> é possível observar a banda correspondente a deformação angular da ligação N-H da amina.

#### 4.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C

O grau de desacetilação (GD) da quitosana comercial (QC) foi calculado com a finalidade de se determinar a eficiência da desacetilação alcalina da quitina através do espectro de <sup>13</sup>C da quitosana no estado sólido. Quanto maior o GD, melhor é a qualidade da quitosana.

O cálculo do GD foi realizado a partir da equação a seguir (KASSAI, 2010):

$$GD(\%) = 100 - \left[ 100 \times \frac{I_{N-CH_3}}{\frac{1}{6} \times (I_{C1} + I_{C2} + I_{C3} + I_{C4} + I_{C5} + I_{C6})} \right] \quad (\text{Eq.4})$$

Onde:  $I_{C1}$  a  $I_{C6}$  são referentes às áreas integradas dos sinais provenientes dos carbonos CHO da cadeia polissacarídica e  $I_{N-CH_3}$  é referente à área integrada do sinal proveniente do carbono  $CH_3$  do radical acetamida.

O espectro de  $^{13}C$  da quitosana segue a seguir (Figura 13) e o GD calculado foi de 97%, indicando que a substância pode ser caracterizada como quitosana, uma vez que seu GD é superior a 50% (CANELLA, 2001). Um GD igual a 97% corresponde a ocorrência da troca dos grupos amino da quitina por grupos hidroxilas característicos da quitosana.

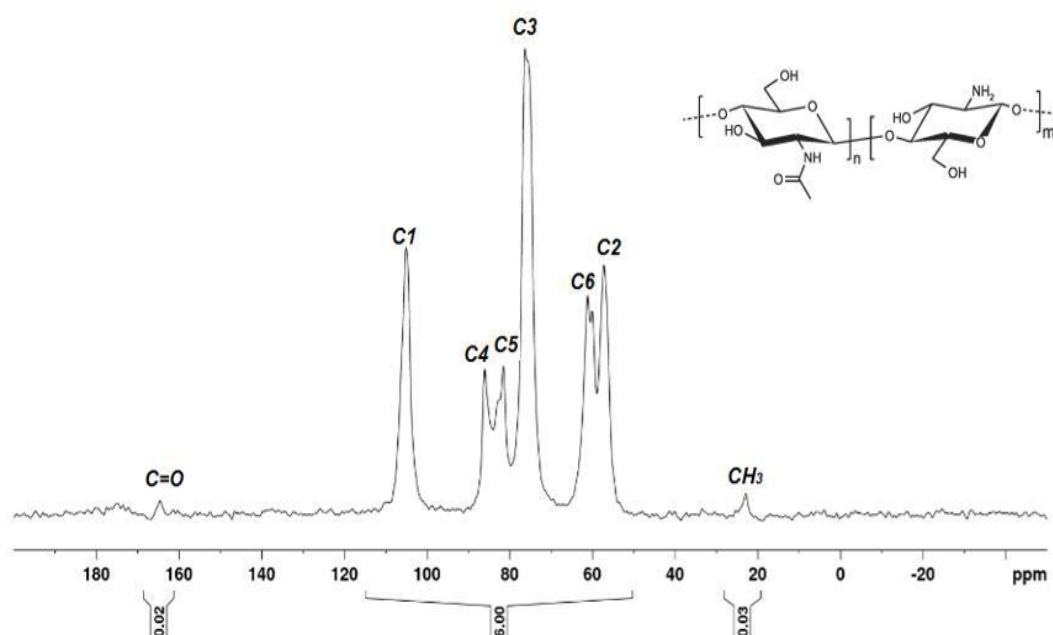


Figura 13. Espectro de  $^{13}C$  RMN da Quitosana comercial

#### 4.1.3. Difração de Raios X pelo pó

A Figura 14 apresenta o difratograma de raios X da quitosana. Nele é possível notar a presença de sinais  $2\theta$  os quais caracterizam a quitosana nos seguintes picos: 10,3; 19,8 e 21,8. Estes sinais se encontram bem semelhantes aos reportados na literatura (Kugelmeier, 2013), mostrados na Tabela 3.

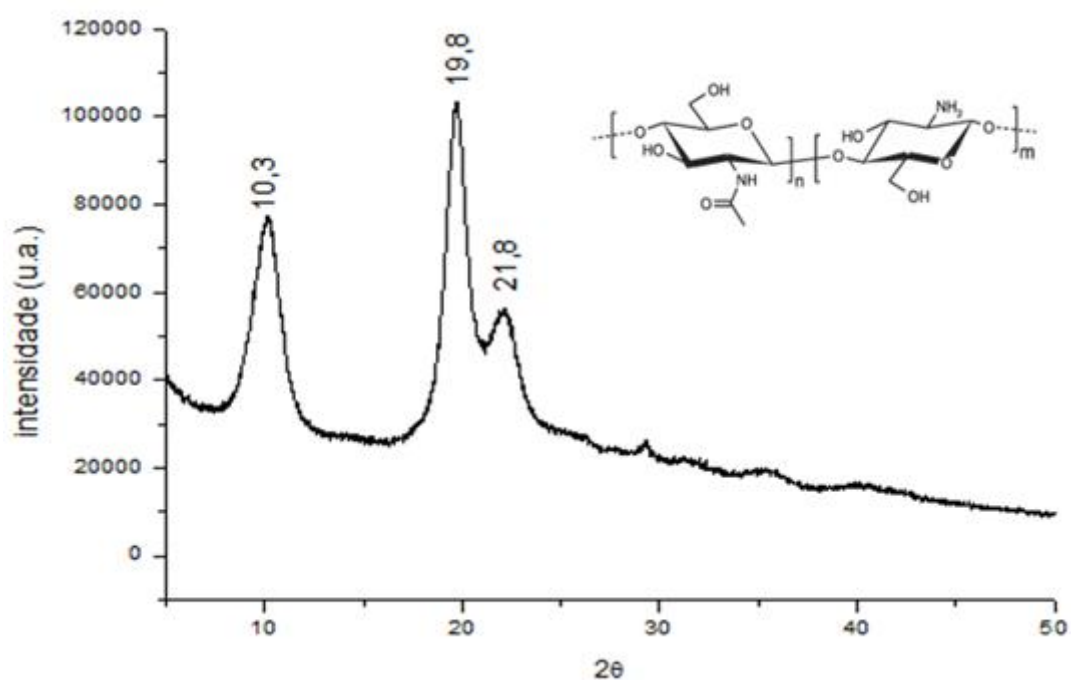


Figura 14. DRX da quitosana comercial

A Tabela 3 corresponde aos valores de  $2\theta$  obtidos no difratograma da quitosana, bem como os seus referenciais encontrados na literatura.

Tabela 3. Valores de  $2\theta$  obtidos e seus referenciais teóricos

Quitosana comercial ( $2\theta$ )	Referência (Kugelmeier, 2013)
10,3	10,8
19,8	19,8
21,8	20,5

Além disso, pode-se observar o aspecto alargado dos picos, mostrando que o material apresenta baixa cristalinidade.

#### 4.1.4. Fluorescência de Raios X

A Tabela 4 reporta a composição química elementar obtida na fluorescência da quitosana. O resultado obtido pela análise pode ser visto no Apêndice 1.

Tabela 4. Composição química elementar de possíveis contaminantes da quitosana comercial obtida pela fluorescência de raios X

<b>Composição Química Elementar</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	78,02
SiO <sub>2</sub>	10,64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,64
CaO	3,06
TiO <sub>2</sub>	2,48
PbO	0,63
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14
ZrO <sub>2</sub>	0,13
MnO	0,10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04
ZnO	0,02
SrO	0,02

Através dessa análise foi possível identificar que, como era esperado, a quitosana não apresenta contaminação por cobre que pudesse ser indicativo de erro no cálculo da impregnação/imobilização do complexo pela quitosana.

## 4.2. Caracterização do complexo 1

A caracterização do complexo 1 descrito neste trabalho foi realizada utilizando as técnicas: IVTF, DRX pelo pó e Fluorescência de Raios X. O resultado destas análises é discutido a seguir.

A Figura 15 (a) apresenta o complexo 1 durante a realização da síntese e depois de seco em estufa (Figura 14 (b) e 14(c)).

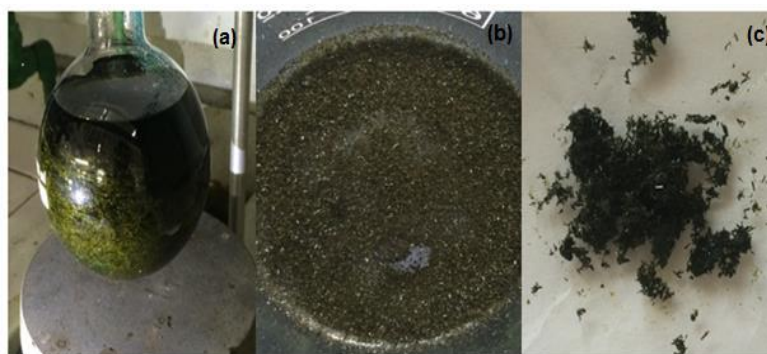


Figura 15. Complexo 1 durante a síntese e depois de seco

### 4.2.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

A Figura 16 corresponde ao espectro de absorção do complexo 1, sendo possível observar bandas características de seus principais grupos funcionais.

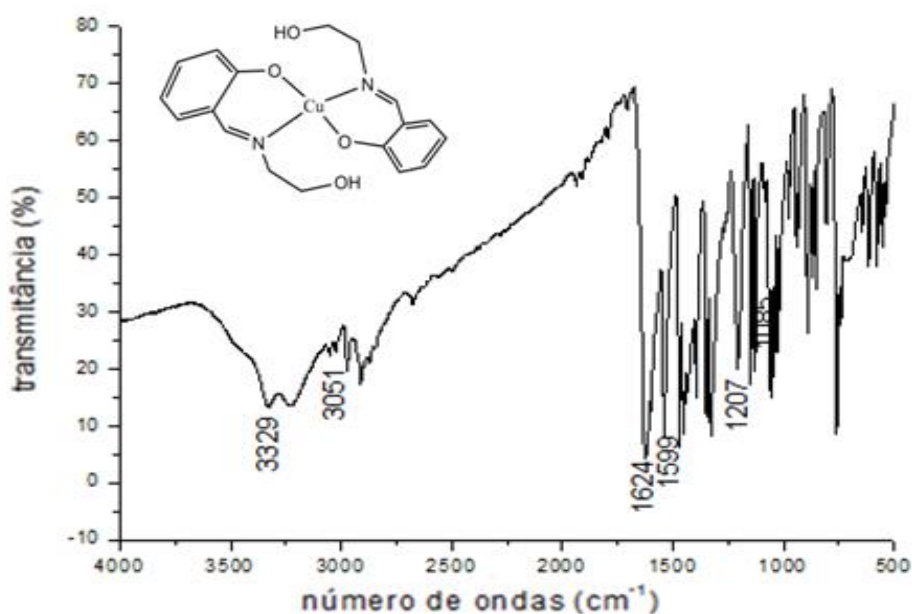


Figura 16. Espectro de absorção do complexo na região do IV



A Tabela 5 corresponde às principais bandas presentes no espectro de IVTF do complexo, bem como seus valores descritos na literatura (DE *et al.*, 1999; SILVERSTEIN, 2005).

Tabela 5. Principais bandas presentes no espectro no IVTF do complexo e seus referenciais teóricos

<b>Vibração</b>	<b>Complexo (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência (SILVERSTEIN, 2005) (cm<sup>-1</sup>)</b>
$\nu_{\text{O-H}}$ álcool	3329	3332
$\nu_{\text{C-H}}$ aromático	3051	3051
$\nu_{\text{C=N}}$ imina	1624	1624
$\nu_{\text{C=C}}$ aromático	1599	1599
$\nu_{\text{C-O}}$ fenol	1207	1207
$\nu_{\text{C-O}}$ álcool	1085	1085

Na região de 3330 e 3235 cm<sup>-1</sup> do espectro da Figura 16, aparecem uma banda em 3329 cm<sup>-1</sup> característica do estiramento da ligação O-H de álcool. Em 3051 cm<sup>-1</sup> está presente uma banda correspondente ao estiramento da ligação C-H aromático. Na região 1624 cm<sup>-1</sup> é possível observar uma banda correspondente ao estiramento da ligação C=N da imina, característica do ligante tipo base de Schiff. Já em 1599 cm<sup>-1</sup> é possível observar uma banda correspondente ao estiramento da ligação C=C de aromático. Em 1207 cm<sup>-1</sup> é possível observar uma banda correspondente ao estiramento da ligação C-O de fenol. Em 1085 cm<sup>-1</sup> é possível observar a banda correspondente a deformação angular da ligação C-O de álcool. Portanto, as vibrações obtidas correspondem ao produto proposto para síntese.

#### 4.2.2. Difração de Raios X pelo pó do complexo 1

A análise por difração de raios X pelo pó fornece informações sobre a estrutura cristalina do material. Ao analisar o difratograma do complexo de Cu<sup>2+</sup>, através da Figura 17, pode-se observar picos estreitos, mostrando que o material apresenta alta cristalinidade e alta pureza.

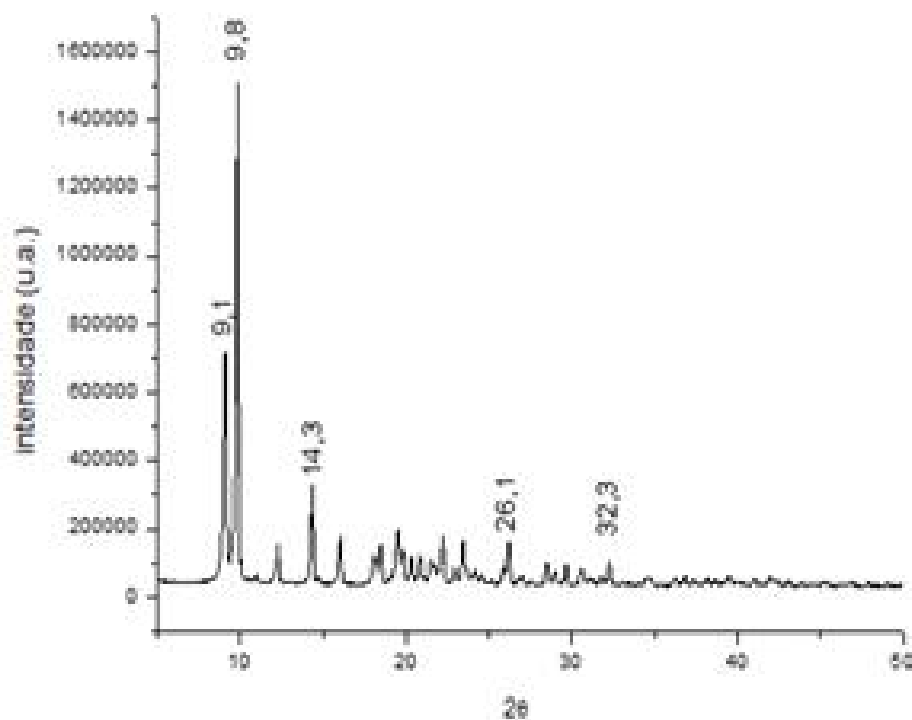


Figura 17. Difratoograma do complexo 1

#### 4.2.3. Fluorescência de Raios X

A Tabela 6 apresenta os principais metais da composição química elementar do complexo. A ficha completa encontra-se no Apêndice 2.

Tabela 6. Composição química elementar de possíveis contaminantes do complexo 1 obtida pela fluorescência de raios X

Composição Química Elementar	Porcentagem (%)
CuO	99,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40
SiO <sub>2</sub>	0,16

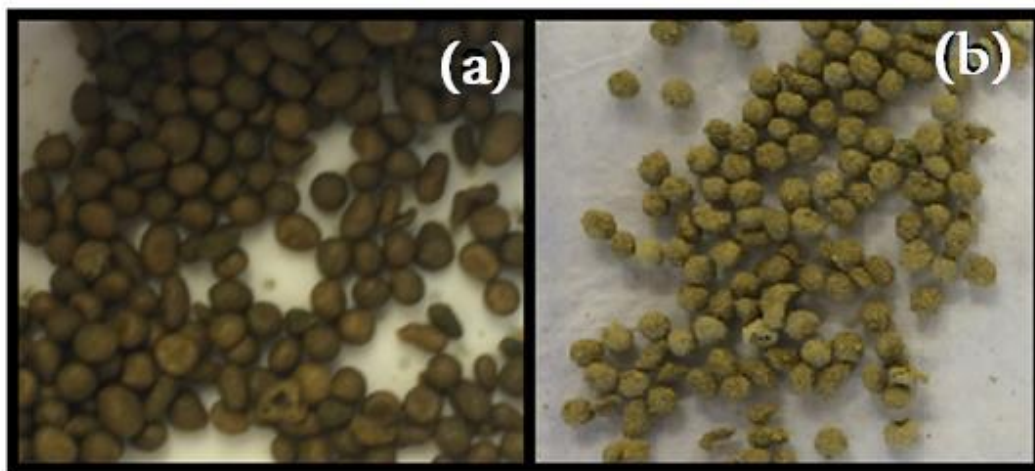
Pela fluorescência foi possível notar que a maior fração do complexo 1 é composta de cobre (II). Ao olhar a estrutura do complexo foi possível observar a presença de elementos como nitrogênio e carbono, os quais não aparecem na

fluorescência. Isto ocorre porque esta técnica não é sensível para elementos com baixa massa atômica, assim eles não são detectados e o teor de cobre (II) obtido é muito maior do que quando comparado ao calculado estequiometricamente (PUC) ou por análise elementar.

Desta forma, a análise foi realizada apenas com a finalidade de verificar a contaminação de outro metal além do cobre em sua composição.

#### 4.3. Caracterização da EMC

As esferas sintetizadas neste trabalho apresentaram coloração esverdeada, semelhante à do complexo 1, além de serem visualmente porosas, sendo obtida uma massa em torno de 1,0-1,5g para cada reticulação. A Figura 18(a) apresenta a EMC após o processo de reticulação e a Figura 17(b), depois de ser mantida na estufa por 24h para secagem.



*Figura 18. As imagens correspondem às EMC. Onde (a) são as EMC após o processo de reticulação e (b) as EMC depois de serem secas*

##### 4.3.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

A análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para obter informações da estrutura das EMC através da identificação dos grupos funcionais presentes (PAIVA, 2012; SILVERSTEIN, 2005).

O espectro das EMC permitiu a comparação entre a quitosana e o complexo isolado, a fim de identificar bandas semelhantes entre eles.

A Figura 19 mostra os espectros da EMC, da quitosana e do complexo 1 isolado.

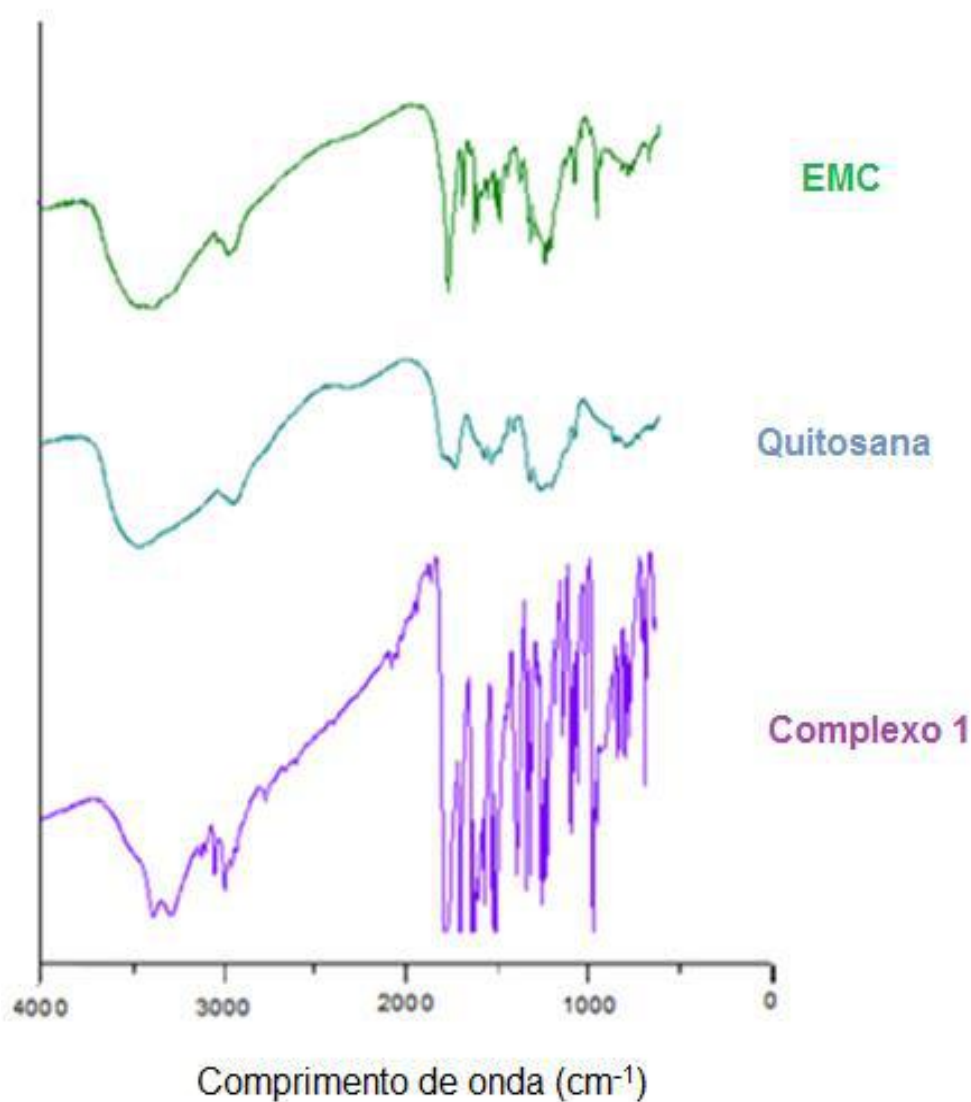


Figura 19. Infravermelho da EMC, da quitosana e do complexo 1.

Através da Figura 19, observa-se uma similaridade entre o espectro da quitosana com o das esferas.

A Tabela 7 corresponde às principais bandas presentes no espectro de IVTF do complexo, da quitosana e das ECM, bem como suas atribuições.

Tabela 7. Principais bandas presentes no espectro de IVTF do complexo 1, da quitosana e da EMC e suas atribuições

Tipos de vibração	Complexo 1	Quitosana	EMC
	(cm <sup>-1</sup> )		
$\nu_{\text{N-H}}$ amina	-	Sobreposta pela banda O-H	-
$\nu_{\text{O-H}}$ álcool	3329	3444	3444
$\nu_{\text{C-H}}$ metila	-	2895	2905
$\nu_{\text{C=O}}$ amida	-	1655	1648
$\delta_{\text{N-H}}$ amina	-	1592	1590
$\nu_{\text{C-H}}$ aromático	3051	-	3100
$\nu_{\text{C=N}}$ imina	1624	-	1632
$\nu_{\text{C=C}}$ aromático	1599	-	1590
$\nu_{\text{C-O}}$ fenol	1207	-	1205
$\nu_{\text{C-O}}$ álcool	1085	-	1081

Na região de 3500-3300 cm<sup>-1</sup> do espectro da EMC da Figura 19, aparece em 3444 cm<sup>-1</sup> uma banda característica do estiramento da ligação O-H do álcool da quitosana. Posteriormente, na região de 3000-2840 cm<sup>-1</sup> do espectro, está presente em 3100 cm<sup>-1</sup> a banda correspondente ao estiramento da ligação C-H do anel aromático e em 2905 cm<sup>-1</sup> a banda correspondente ao estiramento da ligação C-H da metila também da quitosana.

Na região entre 1650-1000 cm<sup>-1</sup> é possível observar bandas em 1648 cm<sup>-1</sup> e 1590 cm<sup>-1</sup> correspondentes ao estiramento da ligação C=O da amida e ao desdobramento da ligação N-H da amina da quitosana, respectivamente.

Há também picos em 1632 cm<sup>-1</sup>, 1590 cm<sup>-1</sup>, 1205 cm<sup>-1</sup> e 1081 cm<sup>-1</sup> correspondentes ao estiramento da ligação C=N da imina, C=C do anel aromático, C-O do fenol e C-O do álcool, respectivamente.

Portanto, analisando o espectro obtido da EMC, pode-se sugerir que o complexo foi inserido à esfera de quitosana após a reticulação, sem alteração de seu

ambiente de coordenação uma vez que tanto a estrutura do complexo 1, quanto a da quitosana, se mantiveram inalteradas.

#### 4.3.2. Fluorescência de raios X

Através dessa análise foi possível identificar o quanto do complexo 1 havia sido reticulado na EMC. Os elementos obtidos pela fluorescência das EMC encontram-se reportados abaixo (Tabela 8) e sua ficha completa segue no Apêndice 3.

Tabela 8. Composição percentual da quitosana, complexo de cobre (II) e EMC

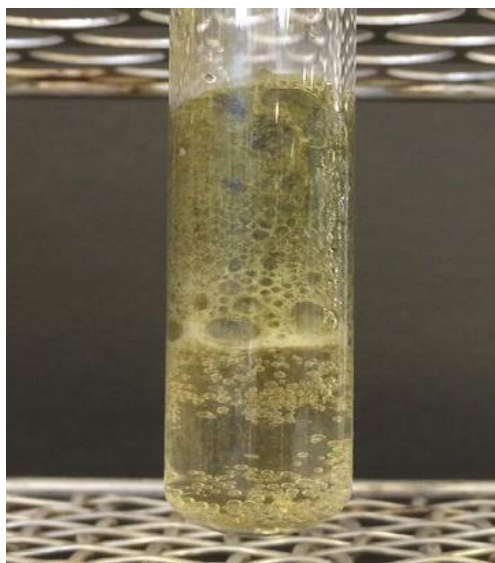
<b>Substância</b>	<b>Quitosana</b>	<b>Complexo 1</b>	<b>EMC</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	78,02	-	39,58
SiO <sub>2</sub>	10,64	0,16	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,64	-	0,33
CaO	3,06	-	0,25
TiO <sub>2</sub>	2,48	-	-
PbO	0,63	-	-
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	-	-
ZrO <sub>2</sub>	0,13	-	0,15
MnO	0,10	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	-	0,08
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	-	-
ZnO	0,02	-	-
SrO	0,02	-	-
CuO	-	99,44	59,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,40	-

Como na esfera de quitosana (branco) não houve contaminação por cobre, todo o cobre obtido na esfera é proveniente do complexo 1 utilizado na reticulação. Pela tabela também é possível observar que o SiO<sub>2</sub> e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentes no complexo encontram-se com teor abaixo do limite de detecção da técnica utilizada.

#### 4.4. Ensaios preliminares de reatividade

##### 4.4.1. Atividade do Complexo 1

Neste teste, verificou-se a atividade catalítica do complexo 1 isolado frente à degradação de peróxido de hidrogênio. A Figura 20 apresenta a foto ilustrativa do experimento realizado.

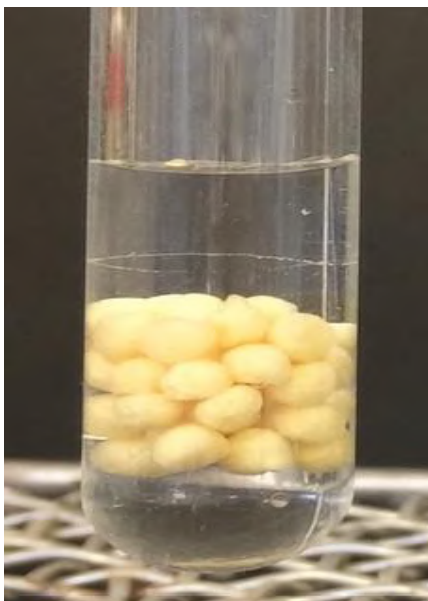


*Figura 20. Atividade do complexo 1 frente ao peróxido de hidrogênio*

Através da Figura 20 foi possível notar liberação do gás oxigênio proveniente da degradação do peróxido de hidrogênio. Portanto, diante do ensaio realizado, vê-se que o complexo de cobre (II) atua como um catalisador homogêneo.

##### 4.4.2. Atividade das esferas de Quitosana – Branco

Este teste foi realizado, a fim de se verificar a atividade catalítica das esferas de quitosana (branco) frente a degradação de peróxido de hidrogênio. A Figura 21 apresenta a foto ilustrativa do experimento realizado.



*Figura 21. Atividade da esfera de quitosana (branco) frente ao peróxido de hidrogênio*

Pela Figura 21 foi observado, como esperado, que as esferas de quitosana (branco) não apresentam atividade catalítica frente a degradação de peróxido de hidrogênio, pois não há nada em sua estrutura que possa atuar como catalisador dessa reação.

#### **4.4.3. Atividade da esfera EMC – Catalisador heterogêneo**

Primeiro foi realizado um teste para verificar a influência do pH na velocidade de reação da degradação do peróxido de hidrogênio, buscando definir qual dos meios (ácido, neutro ou básico) foi o melhor para degradação, ou seja, o que favorece a maior atividade das EMC. A Figura 22 apresenta o acompanhamento fotográfico deste ensaio, onde os tubos 1, 2 e 3 são em pH 3,5; 7,0 e 9,5; respectivamente.



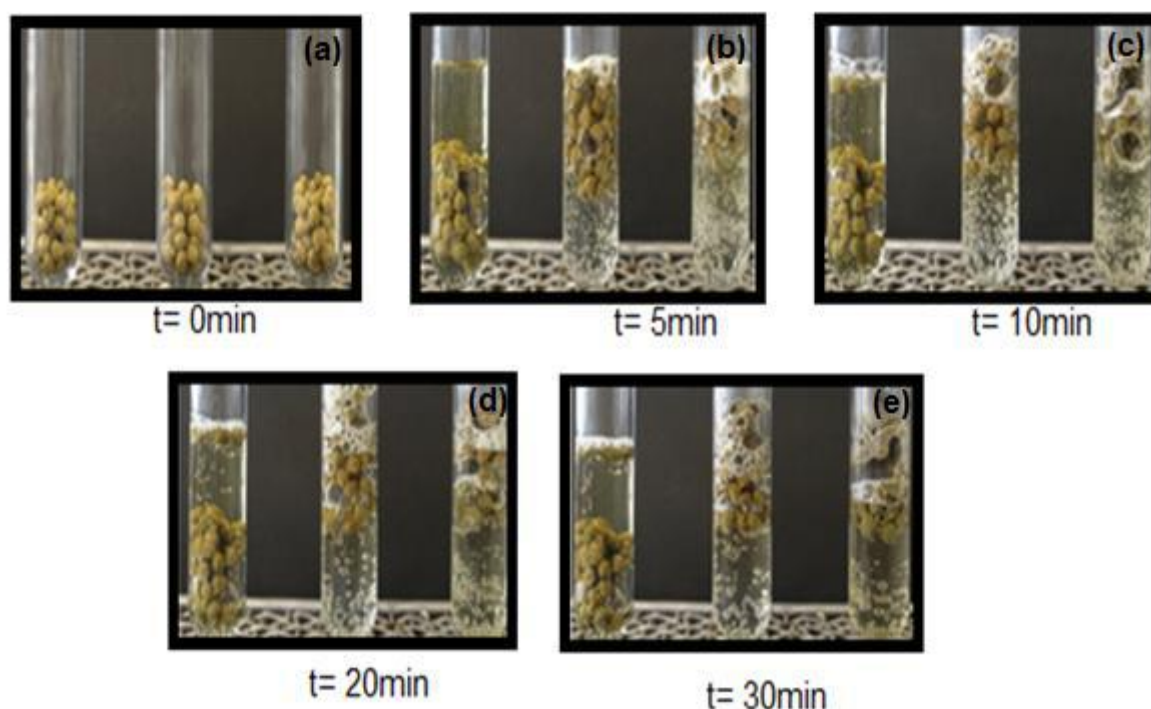


Figura 22. Acompanhamento fotográfico do teste da influência do pH com o tempo (a) antes da adição dos reagentes, (b) 5 minutos, (c) 10 minutos, (d) 20 minutos, (e) 30 minutos após a adição de  $H_2O_2$  nos tubos.

Pela Figura 22 nota-se que o tubo 3, correspondente ao pH 9,5, foi o que apresentou maior liberação de gás oxigênio, sendo este considerado o valor de pH ótimo.

Posteriormente, o mesmo teste descrito no item 3.3.1 e 3.3.2 foi realizado, juntamente com o teste descrito no item 3.3.3, a fim de se verificar a atividade catalítica do catalisador heterogêneo produzido nesta pesquisa (EMC) na reação da degradação do peróxido de hidrogênio no melhor pH de reação e o tempo de atividade na reação de peróxido de hidrogênio na concentração estudada. A Figura 23 apresenta o acompanhamento fotográfico durante 30 minutos deste ensaio, onde os tubos 1, 2 e 3 são esferas de quitosana (branco), complexo 1 e a EMC, respectivamente.

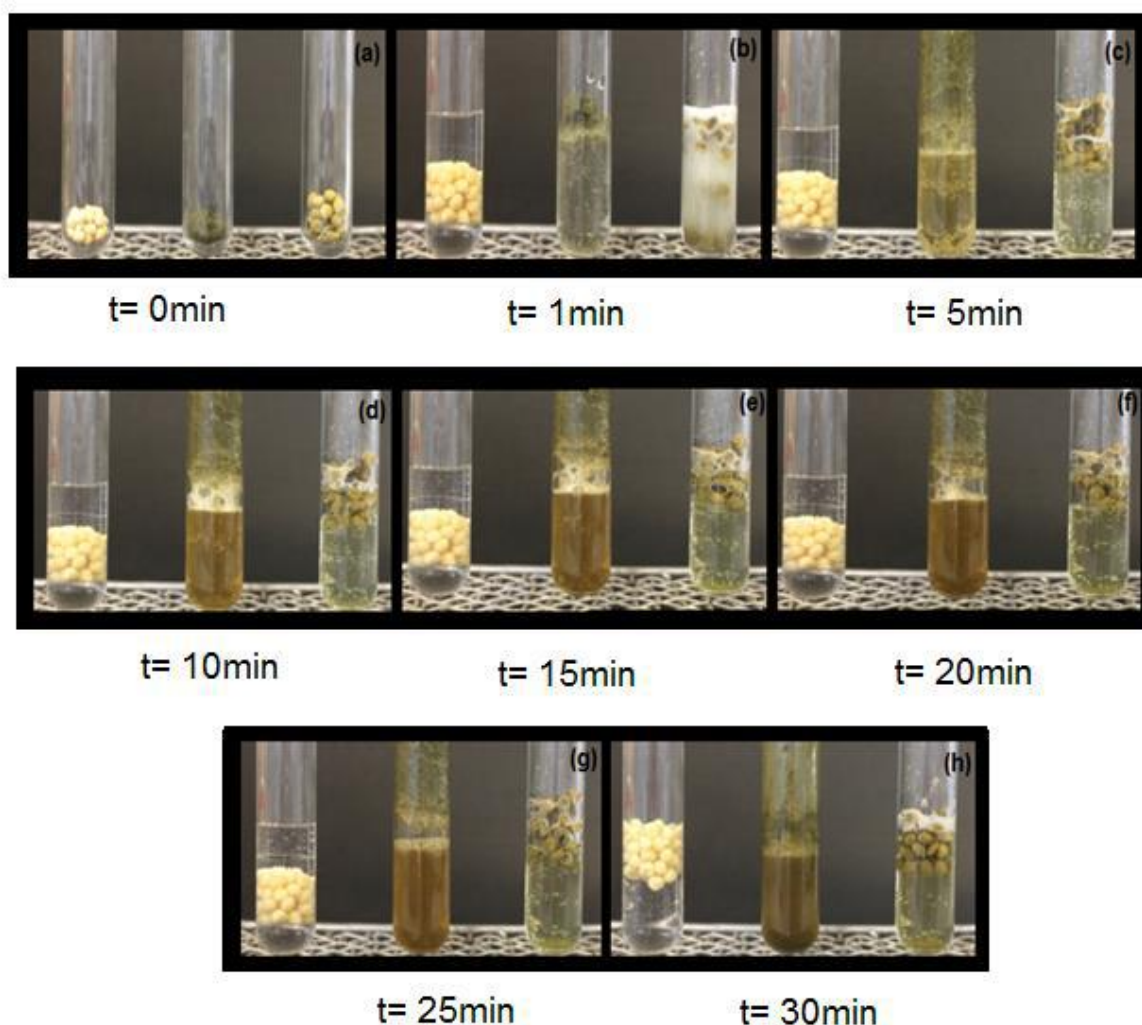


Figura 23. Acompanhamento fotográfico do teste da atividade da esfera de quitosana, do complexo 1 e das EMC com o tempo (a) antes da adição dos reagentes, (b) 1 minuto, (c) 5 minutos, (d) 10 minutos, (e) 15 minutos, (f) 20 minutos, (g) 25 minutos, (h) 30 minutos

Pela Figura 23 se pode notar que o tubo 1 (esferas de quitosana), não apresentou atividade assim como descrito no item 4.4.2.

O complexo 1 apresentou atividade durante todo o teste, assim como as EMC. Ainda através da Figura 23 também foi possível visualizar no tubo 3, através da coloração da solução, que as EMC lixiviam, liberando o complexo, tornando a solução com uma coloração esverdeada, indicando a presença de cobre.

Aos 30 minutos foi possível observar que as esferas de quitosana subiram, isso pode ser explicado devido ao fato de que houve uma homogeneização do meio com uma espátula.

Mesmo com essa lixiviação foi possível verificar a eficiência da EMC na reação de degradação do peróxido de hidrogênio, uma vez que houve liberação de gás oxigênio durante o tempo de análise do ensaio.

A reação realizada neste teste foi deixada por 24 horas (Figura 24), a fim de se verificar o tempo de atividade da esfera e do complexo, junto das suas resistências mecânicas.



*Figura 24. Teste de atividade das amostras na degradação de  $H_2O_2$  após 24 horas.*

Pela Figura 24 foi possível observar que tanto o complexo, quanto as EMC não apresentaram mais liberação de bolhas em sua solução ao fim do intervalo de tempo de 24h. As soluções do complexo e das EMC apresentaram coloração esverdeada, indicando que parte do complexo ficou solúvel na solução, enquanto que a outra ficou depositada ao fundo do tubo. Comparando as duas massas depositadas ao fundo, foi possível notar massas semelhantes, indicando que um possível aumento da porosidade pode ter facilitado a degradação da quitosana pelo peróxido de hidrogênio.

Outro fator importante a se destacar foi que as esferas EMC se desfizeram, enquanto as esferas de quitosana (branca) se mantiveram íntegras durante todo o tempo de realização desse ensaio. Isso indica que como o complexo atua como catalisador homogêneo e a quitosana na sua forma não reticulada pode ser degradada pelo peróxido de hidrogênio (CHANG, 2001), a introdução do complexo 1 na esfera aumentou a porosidade, diminuindo assim a sua resistência mecânica.

O tempo de atividade do complexo 1 e da EMC foram semelhantes, sendo correspondente a 5 horas para finalizar a degradação do peróxido de hidrogênio com a concentração estudada. Como o peróxido de hidrogênio foi previamente padronizado ( $10,07 \text{ mol.L}^{-1}$ ), a concentração de peróxido utilizada neste experimento foi de  $3,36 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Por fim, o experimento 5 foi realizado com o complexo 1 e as EMC a fim de se verificar o tempo de atividades desses em outra concentração de peróxido de hidrogênio, sendo essa de  $5,03 \text{ mol.L}^{-1}$ . A Figura 25 apresenta o acompanhamento fotográfico desse experimento até o fim de sua atividade.

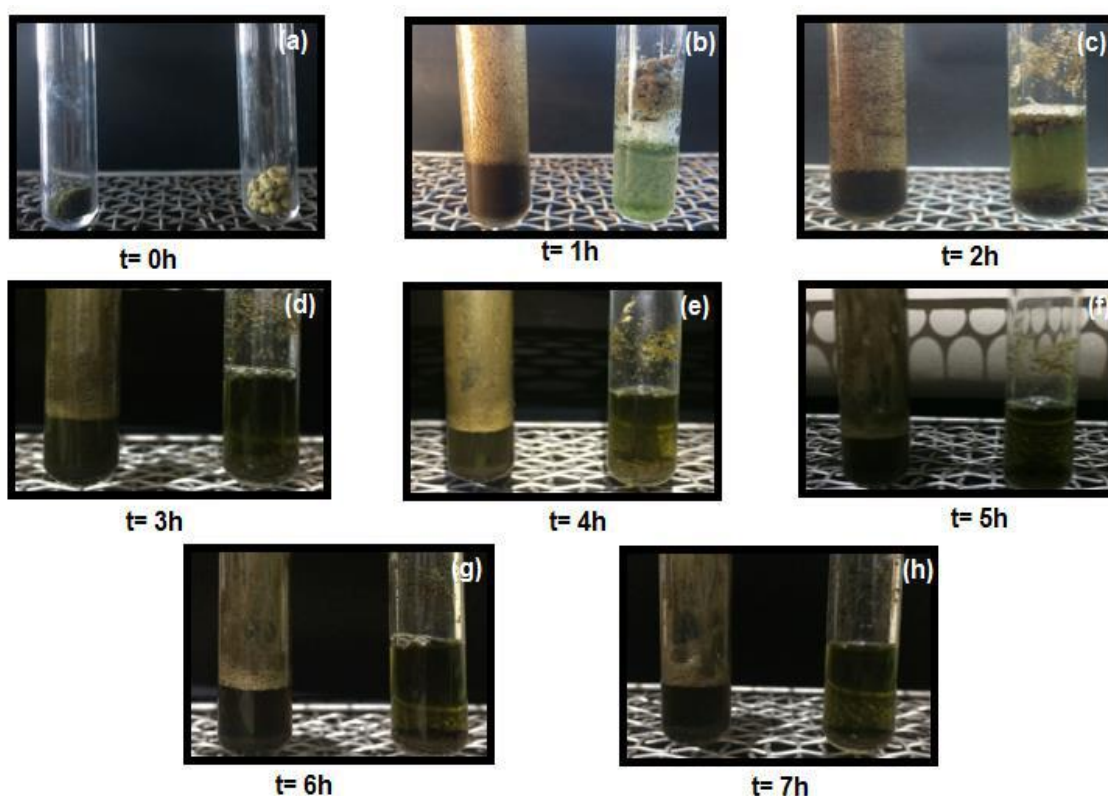


Figura 25. Acompanhamento fotográfico do teste da atividade do complexo de cobre (II) e das EMC com o tempo (a) antes da adição dos reagentes, (b) 1 hora, (c) 2 horas, (d) 3 horas, (e) 4 horas, (f) 5 horas, (g) 6 horas e (h) 7 horas

Pela Figura 25 é possível observar que o tempo de atividade tanto do complexo quanto da esfera foram maiores do que o tempo obtido no experimento 4, sendo um total de 7 horas para que não houvesse mais formação liberação de oxigênio. Assim, pode-se supor que no experimento 4 o tempo de atividade foi menor, devido a degradação total do peróxido de hidrogênio, e não ao fim da atividade do complexo 1.

## 5. CONCLUSÕES

A quitosana comercial utilizada para síntese das EMC foi caracterizada, apresentando um GD de 97% e baixa cristalinidade.

O complexo 1 sintetizado foi caracterizado. Através das análises de IVTF, onde através dos picos em 3329, 3051, 1624, 1599, 1207 e 1085  $\text{cm}^{-1}$ , obteve sua estrutura comprovada e pelo DRX de pó foi possível observar sua alta cristalinidade.

As esferas modificadas com complexo foram sintetizadas e caracterizadas através da análise dos resultados de IVTF e da FRX, onde é possível comprovar a inserção de cobre nas EMC.

Os ensaios de atividade foram satisfatórios, permitindo identificar a atuação das EMC na reação de desproporcionamento de peróxido de hidrogênio, onde esta atuação foi maximizada quando realizada em valor de pH 9,5.

O teste realizado a fim de se verificar a atividade das EMC, complexo 1 e esferas de quitosana, apresentaram resultados satisfatórios. Como o esperado, as esferas de quitosana não apresentaram atividade, enquanto o complexo 1 e as EMC apresentaram atividade durante 5 horas com concentração de peróxido de hidrogênio igual a 3,36  $\text{mol.L}^{-1}$  e 7 horas para 5,03  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Por fim, conclui-se que o objetivo do trabalho foi alcançado ao sintetizar um catalisador heterogêneo de cobre (II).

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- ❖ Verificar o quanto de complexo 1 foi lixiviado para a solução usando a técnica de UV-VIS;
- ❖ Realizar novos testes de desproporcionamento, avaliando a resistência mecânica das EMC frente a diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio;
- ❖ Realizar novas sínteses das EMC, utilizando diferentes proporções de complexo 1, quitosana e ácido acético 1%, a fim de se testar sua atividade no desproporcionamento do  $H_2O_2$ , buscando uma rota mais eficiente, prática e viável economicamente, a fim de aumentar sua resistência mecânica;
- ❖ Realizar testes quantitativos, a fim de verificar o volume de oxigênio produzido durante a reação de degradação do peróxido de hidrogênio;
- ❖ Com base nos dados de volumetria, determinar as constantes cinéticas e compará-las com as obtidas nas reações com o complexo isolado;
- ❖ Realizar o estudo de análise térmica da quitosana, do complexo e das esferas preparadas buscando-se atribuir os eventos de perda de massa;
- ❖ Realizar análise da área superficial e volume de poros (método BET) a fim de se obter informações melhores sobre a estrutura dessas EMC.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMERINDO, G. I. **Preparação e caracterização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel etílico.** Tese de doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

ATKINS, P., JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** Porto Alegre: Bookman, 5ª ed., 2012.

BARYNIN, V. V. **Crystal structure of manganese catalase from *Lactobacillus plantarum*.** Structure, v. 9, p. 725-738, 2001.

CAGLAR, S., ADIGUZEL, E. CAGLAR, B., SAYKAL, T. SAHIN, E., BUYUKGUGOR, O. **Synthesis, crystal structure, spectroscopic, thermal, catechol oxidase and catalase-like studies: New copper(II) complexes of 2-benzoylbenzoate and 2-pyridilpropanol ligands.** Inorganica Chimica Acta, v. 397, p.101–109, 2013.

CANELLA, K. N. C; GARCIA, R. B. **Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – Influência do método de preparação do solvente.** Química Nova, v. 24, n. 1, p. 13-17, 2001.

CASTAMAN, S. T. **Síntese, caracterização e estudo da reatividade de compostos binucleares de manganês como modelos bioinorgânicos.** Tese de doutorado em Química, Universidade Federal do Paraná, 2009.

CHANG, K. L.; TAI, M.; CHENG, F. **Kinetics and products of the degradation of chitosan by hydrogen peroxide.** J. Agric Food Chem, n.49, p.4845-4851, 2001.

DE, R. L. et al. **Synthesis and structural on bis-N-(2-hydroxyethyl)-X-salicylaldeiminato complexes of cobalt (III) and copper (II).** Indian Journal of Chemistry, v.38<sup>a</sup>, p.1010-1014, 1999.

DEDE, B., KARIPCIN, F., CENGIZ, M. **Novel homo- and hetero-nuclear copper(II) complexes of tetradentate Schiff bases: Synthesis, characterization, solvent-extraction and catalase-like activity studies.** Journal of Hazardous Materials, v.163, p.1148-1156, 2009.

DEY, M.; RAO, C.; SAARENKETO, P.; RISSANEN, K. **Synthesis, structural diversity inter-conversion and reactivity of Cu(II) complex of hydroxy-rich molecules.** Inorganic Chemistry Communications, v.5, p.380-383, 2002.

DIAS, I. N. **Tratamento de Efluentes.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

DIONIZIO, T. **Preparo e obtenção de materiais poliméricos obtidos a partir de um composto de coordenação.** Dissertação de mestrado em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

FARIAS, R. B. **Química de coordenação: fundamentos e atualidades.** São Paulo: Editora Átomo, 2<sup>a</sup> ed. 2009.

FERREIRA, A. L. A., MATSUBARA, I. S. **Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo.** Rev. Ass. Med. Brasil, v. 43, n. 1, p.61-68, 1997.

GAO, J., REIBENSPIES, J., MARTELL, A. E., YIZHEN, S., CHEN, D. **The first macrocyclic “layer-to-layer” type tetranuclear copper(II) complex: structure, stability and unprecedented catalase-like activity.** Inorganic Chemistry Communications, v.5, p.1095-1098, 2002.

GONÇALVES, V.; LARANJEIRA, M. ; FÁVERE, V.; DRAGO, V. **Liberação de Ferro (III) de microesferas reticuladas de quitosana.** Visão Acadêmica, Curitiba, v.6, n.1, Jan – Jul, 2005.



KRAEMER, M. E. P. **A questão ambiental e os resíduos industriais**. Belo Horizonte: AMDA, 2005.

KUGELMEIER, C. L. **Catalisadores suportados em quitosana aplicados à reação de transesterificação**. Trabalho de Conclusão de Curso em Tecnologia de Biocombustíveis, Universidade Federal do Paraná, 2013.

LARANJEIRA, M.C.; FAVERE, V. T. **Quitosana: Biopolímero funcional com potencial industrial biomédico**. Química Nova, v. 32, nº.3, p. 672-678, 2009.

LAUS, R.; LARANJEIRAS, M. C. M.; MARTINS, A. O.; FAVERE, V. T. **Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro (III) e manganês (II) de águas contaminadas pela mineração de carvão**. Química Nova, v.29, nº.1, p. 34-39, 2006.

LUVEZUTI, L. L. **Síntese de microesferas de quitosana para aplicação em liberação controlada de drogas pelo método de atomização e coagulação**. Dissertação de mestrado em Bioquímica, IBB, UNESP, 2010.

MARCELINO, R. B. P.; FRADE, P. R.; AMORIM, C. C.; LEO, M. M. D. **Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis**. Grupo de pesquisa em Processos Oxidativos Avançados no Controle da Poluição, Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

MATOS, I. O., ALVES, W. A., NASCIMENTO, O. R. **Atividade eletrocatalítica de sistemas biomiméticos da enzima catalase**. Química Nova, v. 34, n. 9, 1588-1594, 2011.

MATTOS, I. L., SHIRAISHI, K. A., BRAZ, A. D., FERNANDES, J. R. **Peróxido de hidrogênio: importância e determinação**. Química Nova, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

MINISTERIO DA SAUDE. **Portaria nº 3.011, de 1º de dezembro de 2009**. Ministério da Saúde, Gabinete do Ministro, 2009. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2009/prt3011\\_01\\_12\\_2009.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2009/prt3011_01_12_2009.html)>. Acesso em 05 de Janeiro de 2017.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. Trad. Pedro Barros. – São Paulo: Cengage Learning, 2012.

PUC. **Espectrometria de fluorescência molecular**. Disponível em: <[https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6260/6260\\_3.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6260/6260_3.PDF)>. Acesso em 22 de Fevereiro de 2017.

PUTNAM, C. D.; ARVAI A. S.; BOURNE Y.; TAINER, J. A. **Active and Inhibited humam catalase structures: Ligand and NADPH binding and catalytic mechanism**. Journal of Molecular Biology, v. 296, p. 295 – 309, 2000.

SILVA, H. S. R. C.; SANTOS, K. S. C. R; FERREIRA, E. I. **Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços**. Química Nova, v. 29, n. 4, 2006.

SILVERSTEIN, R. M. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7ª ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

TERA AMBIENTAL. **Conheça os danos causados pelos efluentes não tratados**. Blog da Tera Ambiental, 2013. Disponível em: <<http://www.teraambiental.com.br/blog->

da-tera-ambiental/bid/350779/Conheca-os-danos-causados-pelos-efluentes-nao-tratados>. Acesso em: 26 de agosto 2016.

TERA AMBIENTAL. **Entenda a importância do tratamento de efluentes industriais com a escassez de água.** Blog da Tera Ambiental, 2015. Disponível em: <<http://www.teraambiental.com.br/blog-da-tera-ambiental/entenda-a-importancia-do-tratamento-de-efluentes-industriais-com-a-escassez-de-agua>>. Acesso em: 10 de janeiro 2017.

VENTURINI, A. F. **Peróxido de Hidrogênio como agente clareador interno.** Tese de especialização em Endodontia, Faculdade Ingá Uningá, 2007.

## 8. APÊNDICE

### 1. Fluorescência de raios X da esfera de quitosana – Branco

Quantitative Result				
Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc. Line	Int.(cps/uA)
====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====				
Layer1	5.000 um	(-----) Fix	-----	-----
C3H6	100.000 %	(-----) Fix	-----	-----
====[No. 2 Layer]====< Base >=====				
P205	78.017 %	( 0.318) Quan-FP	P Ka	0.6364
SiO2	10.638 %	( 0.265) Quan-FP	SiKa	0.0348
Fe203	4.644 %	( 0.010) Quan-FP	FeKa	10.2875
CaO	3.060 %	( 0.019) Quan-FP	CaKa	0.3074
TiO2	2.477 %	( 0.016) Quan-FP	TiKa	1.3417
PbO	0.634 %	( 0.003) Quan-FP	PbLb1	3.4821
Ta2O5	0.135 %	( 0.004) Quan-FP	TaLa	0.2647
ZrO2	0.128 %	( 0.001) Quan-FP	ZrKa	2.5995
MnO	0.104 %	( 0.003) Quan-FP	MnKa	0.1880
Cr2O3	0.078 %	( 0.004) Quan-FP	CrKa	0.0935
Nb2O5	0.039 %	( 0.000) Quan-FP	NbKa	0.7866
ZnO	0.023 %	( 0.001) Quan-FP	ZnKa	0.1319
SrO	0.022 %	( 0.000) Quan-FP	SrKa	0.4054

### 2. Fluorescência de raios X do complexo de cobre (II)

Quantitative Result				
Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc. Line	Int.(cps/uA)
====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====				
Layer1	5.000 um	(-----) Fix	-----	-----
C3H6	100.000 %	(-----) Fix	-----	-----
====[No. 2 Layer]====< Base >=====				
CuO	99.443 %	( 0.112) Quan-FP	CuKa	783.6474
Al2O3	0.395 %	( 0.057) Quan-FP	AlKa	0.0112
SiO2	0.161 %	( 0.027) Quan-FP	SiKa	0.0106

### 3. Fluorescência de raios X das EMC

Quantitative Result				
Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc. Line	Int.(cps/uA)
====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====				
Layer1	5.000 um	(-----) Fix	-----	-----
C3H6	100.000 %	(-----) Fix	-----	-----
====[No. 2 Layer]====< Base >=====				
CuO	59.514 %	( 0.076) Quan-FP	CuKa	128.4663
P205	39.575 %	( 0.514) Quan-FP	P Ka	0.1305
Fe203	0.328 %	( 0.009) Quan-FP	FeKa	0.6319
CaO	0.254 %	( 0.022) Quan-FP	CaKa	0.0159
ZrO2	0.152 %	( 0.006) Quan-FP	ZrKa	0.5015
NiO	0.098 %	( 0.008) Quan-FP	NiKa	0.2028
Cr2O3	0.080 %	( 0.010) Quan-FP	CrKa	0.0780